Ueber

α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure

und

einige verwandte Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Rostock

vorgelegt

von

Georg Holst

aus Braunschweig.

Braunschweig,

Druck und Papier von Friedrich Vieweg und Sohn.

1889.

Ueber

α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure

und

einige verwandte Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Rostock

vorgelegt

von

Georg Holst

aus Braunschweig.

Braunschweig,

Druck und Papier von Friedrich Vieweg und Sohn.

1889.

Referent: Professor Dr. O. Jacobsen.

Im Jahre 1860 erhielt R. Otto[1]) durch Behandlung von Propionitril mit Chlor ausser einem bei 73 bis 74° schmelzenden Disubstitut, dessen Constitution erst vor Kurzem von R. Otto und Voigt[2]) als ein Tripolimeres des α-Dichlorcyanäthyls festgestellt ist, ein flüssiges, bei 104 bis 107° siedendes Disubstitut, welches von R. Otto und H. Beckurts mittelst ihres Verfahrens in die zuerst von E. Klimenko[3]) dargestellte α-Dichlorpropionsäure übergeführt und als das dieser Säure zugehörige α-Dichlorpropionitril erkannt wurde.

Die nach den Angaben von Otto und Beckurts[4]) aus diesem α-Dichlorpropionitril durch einfaches Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure leicht und in beliebiger Menge darzustellende α-Dichlorpropionsäure ist namentlich von Otto und Beckurts zum Gegenstande vielseitiger und eingehender Untersuchungen gemacht worden, welche zahlreiche interessante Uebergänge zu anderen Säuren nachgewiesen, und dadurch auch auf die Constitution dieser Verbindungen helles Licht geworfen haben.

Im Jahre 1876[5]) berichten die genannten Autoren zuerst über eine Ueberführung der α-Dichlorpropionsäure durch Silberoxyd oder Silbercarbonat je nach den Versuchsbedingungen in Pyrotraubensäure oder Chlorakrylsäure:

I. $C_3H_4Cl_2O_2 + Ag_2O = \underset{\text{Pyrotraubensäure}}{C_3H_4O_3} + 2AgCl,$

II. $2C_3H_4Cl_2O_2 + Ag_2O = 2C_3H_3ClO_2 + 2AgCl + H_2O.$

Zu gleicher Zeit erhielten dieselben aber auch durch Einwirken von alkoholischem Kali auf die α-Dichlorpropionsäure ein Kaliumsalz von der

---

[1]) Annalen d. Chemie und Pharmacie **116**, 195 und **132**, 18.

[2]) Zur Kenntniss des starren α-Dichlorcyanäthyls. Journal f. praktische Chemie **36**, 78.

[3]) Zur Kenntniss der aus α-Dichlorpropionitril entstehenden Dichlorpropionsäure. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **9**, 1877.

[4]) Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pyrotraubensäure. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **3**, 465.

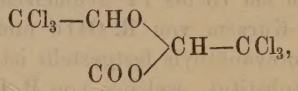
[5]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **9**, 1876; **10**, 264 u. 1948.

Zusammensetzung eines chlorakrylsauren und glaubten in demselben das Kaliumsalz der wie oben zu erhaltenden flüssigen Chlorakrylsäure vor sich zu haben, welche nach ihrer Entstehung aus α-Dichlorpropionsäure füglich als α-Chlorakrylsäure bezeichnet werden musste:

$$CH_3—CCl_2—COOKa + KOH = CH_2=CCl—COOK + KCl + H_2O.$$

Ausser dieser vermeintlichen, flüssigen Chlorakrylsäure waren nun aber noch zwei andere, feste bekannt, von denen die eine bei 84 bis 85°, die andere bei 64 bis 65° schmilzt.

Erstere wurde von Pinner und Bischoff[1]) aus Trichloräthylidenmilchsäureäthyläther, $CCl_3—CHOH—COOC_2H_5$, durch Behandeln mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, sowie auch von Wallach und Humaeus[2]) auf dem Wege der Reduction aus dem Trichloräthylidenmilchsäureäthylidenester, dem sog. Chloralid,



und endlich von E. Baudrowsky[3]) durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Propargylsäure (Propiolsäure):

$$C_3H_2O_2 + HCl = C_3H_3ClO_2,$$

dargestellt. Sie darf unzweifelhaft als β-Chlorakrylsäure angesprochen werden.

Die bei 64 bis 65° schmelzende Chlorakrylsäure wurde zuerst von Werigo und Werner[4]) durch Zersetzung des Aethers der α-β-Dichlorpropionsäure, $CH_2Cl—CHCl—COOH$, sowie später von Werigo und Melikoff[5]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Chloranhydrid der Glycerinsäure dargestellt.

Der Widerspruch, der in der Existenz dreier isomerer Chlorakrylsäuren mit der Theorie, die deren nur zwei zugiebt, bestand, wurde von Otto und Beckurts[6]) durch Untersuchungen aufgeklärt, welche zeigten, dass sich das α-dichlorpropionsaure Silber beim Erwärmen mit Wasser in Pyrotraubensäure, α-Dichlorpropionsäure und Chlorsilber zerlegt, und zwar so, dass ein Gemisch gleicher Moleküle Pyrotraubensäure und

---

[1]) Ueber Producte der Einwirkung von Blausäure auf Chloral und Crotonchloral. Annal. d. Chemie u. Pharmacie **179**, 85.

[2]) Ueber Chloralid und chloralidartige Verbindungen. Annal. d. Chemie u. Pharmacie **193**, 28.

[3]) Ueber Propargylsäure. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **15**, 2698.

[4]) Ueber Dichlorpropionsäureäther aus Glycerinsäure. Annal. d. Chemie und Pharmacie **170**, 163.

[5]) Ueber Dichlorpropionsäure aus Glycerinsäure. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **10**, 1499.

[6]) Studien über das Verhalten der Silbersalze von halogensubstituirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Zur Kenntniss der monohalogensubstituirten Akrylsäuren. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **18**, 222 u. 239.

α-Dichlorpropionsäure entsteht, wahrscheinlich unter Vermittelung einer Monochloräthylidenmilchsäure:

I. $CH_3—CCl_2—COOAg + H_2O = CH_3—CCl.OH—COOH + AgCl$,

II. $CH_3—CCl.OH—COOH = CH_3—CO—COOH + HCl$,

III. $CH_3—CCl_2—COOAg + HCl = CH_3—CCl_2—COOH + AgCl$.

Daraus aber ergab sich, dass das bei der Behandlung der α-Dichlorpropionsäure mit Silberoxyd oder kohlensaurem Silber erhaltene, flüssige Product nicht Monochlorakrylsäure, sondern ein im Chlorgehalt gleichwerthiges Gemisch von Pyrotraubensäure mit α-Dichlorpropionsäure gewesen war.

An derselben Stelle theilen Otto und Beckurts aber weiterhin mit, dass die von Ihnen durch Erwärmen der α-Dichlorpropionsäure mit absolut alkoholischer Kalilösung dargestellte Chlorakrylsäure mit der zuerst von Werigo und Werner erhaltenen, bei 64 bis 65° schmelzenden identisch ist, und damit war die Constitution dieser als α-Chlorakrylsäure erwiesen.

Durch Entchloriren der in Benzol gelösten α-Dichlorpropionsäure mit sogenanntem molekularem Silber in unten näher zu erörternder Weise gelangten Otto und Beckurts [1]) weiterhin zu zwei verschiedenen Säuren. Jenachdem auf zwei Moleküle der Säure zwei oder vier Atome Silber einwirken, entsteht eine Säure von der Zusammensetzung einer Dichloradipinsäure, oder eine chlorfreie, mit der Pyrocinchonsäure, Metacamphresinsäure und Pyrocamphresinsäure identische:

I. $\begin{matrix} CH_3-CCl_2-COOH \\ CH_3-CCl_2-COOH \end{matrix} + 2\,Ag = \begin{matrix} CH_3-CCl-COOH \\ | \\ CH_3-CCl-COOH \end{matrix} + 2\,AgCl.$

II. $\begin{matrix} CH_3-CCl_2-COOH \\ CH_3-CCl_2-COOH \end{matrix} + 4\,Ag = \begin{matrix} CH_3-C-COOH \\ \| \\ CH_3-C-COOH \end{matrix} + 4\,AgCl.$

Nach ihrer Entstehung aus der α-Dichlorpropionsäure durfte die erste als α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure, die letztere als Dimethylfumarsäure angesprochen werden.

Die nur in Gestalt ihres Anhydrids existenzfähige Dimethylfumarsäure wurde zuerst von Schwanert [2]) als Metacamphresinsäure und

---

[1]) Vorläufige Mittheilung über das Verhalten der α-Dichlorpropionsäure gegen molekulares Silber. Zur Kenntniss der Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure aus α-Dichlorpropionsäure. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **10**, 1503 und **18**, 825.

[2]) Ueber Einwirkung von Salpetersäure auf Campher, ätherische Oele und Harze. Annal. d. Chem. u. Pharm. **128**, 77.

Pyrocamphresinsäure beschrieben. Weidel und Schmidt[1]) erhielten sie durch trockene Destillation der Cinchonsäure:

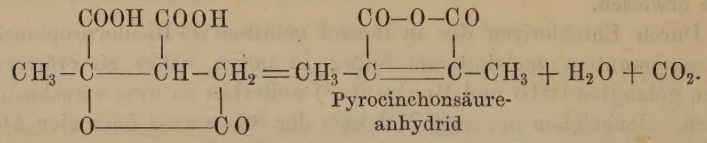
$$C_7H_6O_5 = C_6H_6O_3 + CO_2,$$

und gaben ihr den jetzt allgemein gebräuchlichen Namen Pyrocinchonsäure.

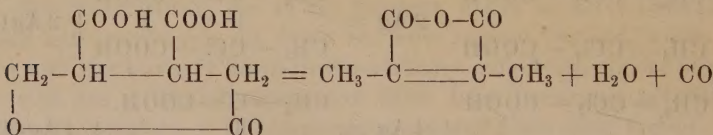
Roser[2]) fand dieselbe Säure im Jahre 1882 unter den Oxydationsproducten des Terpentinöls und äusserte zuerst die Vermuthung ihrer Identität mit der Metacamphresinsäure und Pyrocamphresinsäure Schwanert's.

Ungefähr gleichzeitig erkannten Otto und Beckurts[3]), dass die von ihnen bereits fünf Jahre zuvor[4]) bei der Behandlung der α-Dichlorpropionsäure mit molekularem Silber ausser Dichloradipinsäure (α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure) erhaltene chlorfreie Säure mit der Pyrocinchonsäure identisch sei, und stellten damit die Constitution derselben als Dimethylfumarsäure fest.

Später erhielt Rach[5]) durch trockene Destillation aus dem der Cinchonsäure ($C_7H_8O_6$) isomeren β-γ-Dicarboxyvalerolacton einen unzweifelhaft mit der Pyrocinchonsäure identischen Körper:



Bischoff und Rach[6]) schliessen daraus auf die Constitution der ebenfalls durch Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd in Pyrocinchonsäure übergehenden Cinchonsäure und betrachten dieselbe als δ-Lacton der Hydroxy-α-methyltricarballylsäure:



---

[1]) a) Ueber Bildung der Cinchonsäure aus Chinin etc. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **12**, 1146. — b) Ueber das Cinchonin. Annal. d. Chemie und Pharmacie **173**, 107. — c) Zur Kenntniss der Xeronsäure, Cinchonsäure und Pyrocinchonsäure. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **15**, 2381.

[2]) Ueber Pyrocinchonsäure und ihre Bildung aus Terpentinöl. Zur Kenntniss der Xeronsäure und Pyrocinchonsäure. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **15**, 1318; **15**, 293 und **15**, 2012.

[3]) Tageblatt der 55. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, Eisenach 1882; Nr. 7, cf. Chemiker-Zeitung **6**, 1063.

[4]) Vorläufige Mittheilung über das Verhalten der α-Dichlorpropionsäure gegen molekulares Silber. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **10**, 1503.

[5]) Ueber Einwirkung nascenter Blausäure auf Acetbernsteinsäureester. Annal. d. Chem. u. Pharm. **234**, 35.

[6]) Ueber Hydropyrocinchonsäure (s-Dimethylbernsteinsäure). Annal. der Chem. u. Pharm. **234**, 54.

Von der Pyrocinchonsäure gelangten sowohl Weidel und Brix, als auch Roser, Otto und Beckurts, Rach[1]) durch Reduction mittelst Jodwasserstoff oder Natriumamalgam zu derselben in der Nähe von 190° schmelzenden s-Dimethylbernsteinsäure (Butylendicarbonsäure):

$$\begin{array}{l} CH_3-C-COOH \\ \quad\quad\| \\ CH_3-C-COOH \end{array} + 2H = \begin{array}{l} CH_3-CH-COOH \\ \quad\quad| \\ CH_3-CH-COOH \end{array}.$$

Otto und Beckurts[2]) erhielten ausserdem bei jenem Reductionsprocess eine zweite, bei 240 bis 241° schmelzende Butylendicarbonsäure neben der gleichzeitig sich bildenden, mit der Dimethylbernsteinsäure isomeren Aethyl-methylmalonsäure: $C\begin{array}{l}C_2H_5 \\ COOH \\ COOH \\ CH_3\end{array}$.

Dieselben Producte erhielten Otto und Beckurts[2]) auch bei der Behandlung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure mit Natriumamalgam:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COOH \\ \quad\quad| \\ CH_3-CCl-COOH \end{array} + 4H = \begin{array}{l} CH_3-CH-COOH \\ \quad\quad| \\ CH_3-CH\ \ COOH \end{array} + 2HCl.$$

Was nun die Constitution ihrer bei 240 bis 241° schmelzenden Butylendicarbonsäure anbelangt, so glauben Otto und Beckurts, in Anbetracht der Leichtigkeit, mit der dieselbe sich in die bei 190° schmelzende überführen lässt, dass sie zu der letzteren im Verhältniss der Asymmetrie steht, mithin sich zu dieser verhält, wie die Fumarsäure zur Maleïnsäure.

Von ihrer Dichloradipinsäure (α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure) ausgehend, gelangten Otto und Beckurts[2]) durch einen weiteren Condensationsvorgang wiederum zu einer neuen Säure:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COOH \\ \quad\quad| \\ CH_3-CCl-COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-CCl \\ \quad\quad\| \\ CH^3-C-COOH \end{array} + HCl + CO_2.$$

Unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd wird beim Erwärmen ihrer Silber- oder Alkalisalzlösung, oder auch beim Erhitzen der Säure selbst im Rohr auf 120 bis 130° eine neue chlorhaltige Säure gebildet, die nach ihrer Entstehung am ungezwungensten als ein Monochlorsubstitut der Methylkrotonsäure (Chlortiglinsäure) zu betrachten ist. Beilstein giebt dieselbe in seinem bekannten Handbuche als identisch

---

[1]) Die citirten Abhandlungen.

[2]) Zur Kenntniss der Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure aus α-Dichlorpropionsäure. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18, 825 u. 853.

mit der von Demarcy[1]) und später von Rücker[2]) bei der Zersetzung von Methylacetessigester mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Methylchlorkrotonsäure an:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH-CH_3 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} + 2\,PCl_5 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl \\ \| \\ C-CH_3 \\ | \\ CO.Cl \end{array} + HCl + C_2H_5ClO + 2\,POCl_3.$$

So weit waren die Arbeiten Otto's und Beckurts' auf dem Gebiete, das sie mit dem Studium der α-Dichlorpropionsäure betreten hatten, bis zum Jahre 1885 vorgeschritten. Ich habe mich bemüht, im Vorstehenden einen Ueberblick über die Resultate dieser Arbeiten zu geben, sowie über den Stand der Dinge auf diesem Gebiete überhaupt.

Die Pyrocinchonsäure, α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure und die Chlortiglinsäure (α-Methyl-β-chlorkrotonsäure) beanspruchen, im Hinblick auf die van't Hoff'sche, neuerdings durch Wislicenus erweiterte Hypothese der geometrischen Isomerien, erneutes und verdoppeltes Interesse, so dass sich besonders dem mit dem Studium dieser Verbindungen beschäftigt Gewesenen manche Fragen aufdrängen, deren Beantwortung wichtig erscheint; Fragen, die sich unter Zugrundelegung jener Hypothese auf die Existenz möglicher Isomeren, sowie auf die räumliche Lagerung der Atome im Molekül dieser Verbindungen beziehen.

Auf Veranlassung der Herren R. Otto und H. Beckurts habe ich es mir deshalb zur Aufgabe gestellt, diese Säuren in einigermaassen beträchtlicher Menge darzustellen, einzelne der schon bekannten Vorgänge mit grösseren Mengen von Material nochmals einer sorgfältigen Prüfung zu unterziehen und weiter in die Natur der genannten Verbindungen einzudringen. Die Umständlichkeit und Kostspieligkeit der Darstellung und die Schwierigkeit, unter den bislang angewandten Versuchsbedingungen auch nur einigermaassen befriedigende Mengen der genannten Säuren zu erhalten, tragen die Schuld daran, dass die Arbeiten auf diesem Gebiete nur langsam fortschreiten können. Immerhin scheinen die Resultate meiner Untersuchungen geeignet, einiges nicht Unwesentliche zur Kenntniss der fraglichen Verbindungen beizutragen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **10**, 1177.

[2]) Beiträge zur Geschichte der Methylkrotonsäure. Annal. d. Chemie und Pharmacie **201**, 54.

Darstellung der α-Dichlorpropionsäure.

Das Ausgangsmaterial für die Untersuchungen, über die im Folgenden berichtet werden soll, bildete die α-Dichlorpropionsäure aus α-Dichlorpropionitril.

Der Process, welcher sich bei der Sättigung von Cyanäthyl mit trockenem Chlorgase vollzieht, haben Otto, Beckurts und Voigt[1]) in verschiedenen Abhandlungen näher besprochen. Es entstehen dabei, wie schon erwähnt, neben kleinen Mengen von Propionamid ein starres und ein flüssiges α-Dichlorpropionitril. Wenngleich schon in jenen Berichten die Beobachtung mitgetheilt wird, dass mit Steigerung der bei der Chlorirung obwaltenden Temperatur die Ausbeute an flüssigem α-Dichlorpropionitril erhöht, die an starrem Product aber vermindert wird, so fehlen doch an jener Stelle genauere, quantitative Angaben hierüber. Ich halte es deshalb nicht für überflüssig, in einer Tabelle die gelegentlich meiner Darstellungsversuche gesammelten Notizen über die quantitativen Ergebnisse derselben mitzutheilen.

In je 500,0 Gramm Propionitril wurde durch mehrfache Schwefelsäure-Waschflaschen völlig getrocknetes Chlorgas so lange eingeleitet, bis dasselbe von der Flüssigkeit nicht mehr absorbirt wurde. Das Reactionsproduct wurde der Destillation unterworfen, und das bis 130° Uebergehende abdestillirt. In der Retorte hinterblieb alsdann ein hellgelb gefärbtes, verhältnissmässig reines, beim Erkalten fast völlig erstarrendes Product, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden konnte. Setzt man die Destillation noch über 130° hinaus fort, so resultirt ein mehr oder minder durch Zersetzungsproducte verunreinigtes, dunkel gefärbtes, starres α-Dichlorcyanäthyl.

Das Destillat wurde rectificirt und ging dabei im Wesentlichen bei 104 bis 107°, also der Siedetemperatur des reinen, flüssigen α-Dichlorpropionitrils, über.

In Arbeit genommenes Propionitril	Dauer des Chlorirens	Temperatur der Luft oder der die Retorte umgebenden Flüssigkeit	Gewicht des Gesammt-Reactions-Productes	Ausbeute an flüssigem Propionitril; Siedepunkt 104—107°	Ausbeute an starrem Propionitril; Schmelzp. 73—74°	Summa theoretisch 1240,0
500	5 Tage	6—10°	1300	500	410	910
500	7 „	3— 5°	1320	400	600	1000
500	10 „	0,0—10°	1320	500	480	980
500	8 „	30°	1350	700	350	1050
500	9 „	5—10°	1320	560	430	990
500	7 „	5—10°	1370	600	460	1060

[1]) Die schon citirten Arbeiten. Annal. d. Chem. u. Pharm. **116**, 195 und **132**, 181. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **10**, 263 u. **11**, 2040. Journ. f. prakt. Chemie **36**, 78.

Die Ueberführung des flüssigen α-Dichlorpropionitrils in die α-Dichlorpropionsäure nach dem angegebenen Verfahren ging glatt und nahezu quantitativ von statten.

Darstellung der Pyrocinchonsäure und α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsänre aus α-Dichlorpropionsäure.

Otto und Beckurts erhitzen eine Lösung der α-Dichlorpropionsäure in dem mehrfachen Volum Benzol mit dem vierfachen Gewicht sogenannten molekularen Silbers am Rückflusskühler 40 bis 70 Stunden, eben bis zum Sieden der Flüssigkeit. Aus dem Reactionsproducte werden die Pyrocinchonsäure und die α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure durch Ausziehen mit grossen Mengen heissen Benzols gewonnen. Aus diesem Benzolauszuge scheidet sich beim Erkalten und Eindunsten desselben zunächst nur die α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure, und erst durch Versetzen der Mutterlauge mit Wasser die Pyrocinchonsäure ab. Beide Säuren werden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, die Pyrocinchonsäure wird noch besser durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt.

Bei 40- bis 70stündigem Erhitzen erhielten Otto und Beckurts in sechs ausgewählten Versuchen durchschnittlich 10 g jeder der beiden Säuren aus 100 g α-Dichlorpropionsäure, während man nach der Theorie ungefähr das Dreifache erwarten sollte.

Diese in Bezug auf die Ausbeute so sehr schlechten Resultate gaben mir Veranlassung, eine grössere Anzahl von Versuchen unter verschiedenen Bedingungen so anzustellen, dass es möglich war, den Verlauf des Processes nach einzelnen Zeitabschnitten zu controliren, und so zu erfahren, wie am einfachsten die bestmögliche Ausbeute jeder der beiden Säuren zu erzielen sei. In der weiter unten stehenden Tabelle sind diese Versuche nach ihren Bedingungen und Resultaten mitgetheilt.

Im Allgemeinen wurde nach den Angaben von Otto und Beckurts verfahren mit einigen Abänderungen, die sich durch hier nicht näher zu erörternde Vorversuche ergaben und im Wesentlichen in Folgendem bestanden:

Dem Gemisch von α-Dichlorpropionsäure und Silberpulver wurde nur so viel Benzol zugefügt, dass das Silber gerade von der Flüssigkeit bedeckt war, da ein grösserer Zusatz von Benzol mindestens nicht fördernd auf den Process einwirkte. Nach den in der Tabelle angegebenen Zeitabschnitten wurde der Process unterbrochen und die erhaltene Masse nicht mit Benzol, sondern mit Aether ausgezogen, da letzterer sowohl die in Benzol schwer lösliche α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure, als auch die Pyrocinchonsäure mit Leichtigkeit aufnimmt, sich ausserdem leicht mit Benzol und α-Dichlorpropionsäure mischt und so ein Mittel bietet, dem Silberpulver alle diese Körper völlig zu entziehen, sobald die Extraction nur oft genug (fünf- bis sechsmal) wiederholt

wird. Die vereinigten Auszüge wurden durch Destillation vom Aether und durch freiwilliges Verdunsten von Benzol befreit, und aus dem gelben, öligen Rückstande die meist schön ausgebildeten Krystalle der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure entfernt. Darauf wurde eine Probe der Mutterlauge mit Wasser versetzt. Entstand dabei eine Trübung von ausgeschiedener Pyrocinchonsäure, so wurde letztere aus der ganzen Menge abgeschieden und gesammelt. War die Pyrocinchonsäure übrigens schon in einigermaassen beträchtlicher Menge vorhanden, so schied sich der grösste Theil derselben bereits freiwillig aus der bezeichneten Mutterlauge in der charakteristischen Form rhombischer Tafeln ab, welche leicht von den schweren, fest am Boden des Krystallisationsgefässes anhaftenden Krystallen der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure getrennt werden konnten. Beide Säuren wurden fast immer in verhältnissmässig reinem Zustande erhalten, und nur einige Versuche (s. Tabelle a. f. S.), bei denen entweder sehr lange oder aber unter Druck auf 120 bis 150° erhitzt wurde, lieferten eine stark mit einem dunkelbraunen Oel verunreinigte Pyrocinchonsäure. War noch keine Pyrocinchonsäure gebildet, so wurde die Mutterlauge ohne Weiteres mit neuen Mengen oder mit demselben Silber (Tab.: d. Silber v. I.) und Benzol weiter digerirt. Im anderen Falle wurde die Pyrocinchonsäure mit Wasser abgeschieden und, wo es rathsam erschien, das auf dem Wasserbade eingedunstete Filtrat wiederum mit Benzol und Silber am Rückflusskühler erwärmt.

Die aus der Tabelle ersichtlichen, sowie manche andere bei der Ausführung jener Versuche gemachten Erfahrungen lassen die folgenden Schlüsse berechtigt erscheinen:

1. Uebereinstimmend mit der von Otto und Beckurts beobachteten Thatsache ist die feine Zertheilung des sogenannten molekularen Silbers [1]) von wesentlichem Einfluss auf die Beschleunigung des Processes und damit auf die Reinheit der Endproducte, denn je länger die Dauer des Processes, desto reichlicher ist die Bildung der verunreinigenden Nebenproducte.

2. Erhitzt man unter Druck bei erhöhter Temperatur, so wird zwar der Process ebenfalls beschleunigt, zugleich aber die Menge der öligen Verunreinigungen so wesentlich vermehrt, dass dieses Verfahren unvortheilhaft erscheint.

3. Die Bildung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure und der Pyrocinchonsäure scheint nicht neben einander, sondern im Wesentlichen nach einander vor sich zu gehen, so dass die erstere als ein Zwischenproduct zu betrachten ist.

4. Die α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure ist in den Producten, wie sie bei ihrer Darstellung nebenher entstehen, ziemlich leicht löslich,

[1]) Das pulverförmige Silber wurde nach den Angaben von Otto und Beckurts durch Reduction von Chlorsilber mittelst Traubenzucker bereitet. Dazu ist noch zu bemerken, dass zur Erzielung eines genügend feinen Pulvers fortwährendes Umrühren beim Kochen mit der Traubenzuckerlösung erforderlich ist.

I.					II.				III.			
Menge der in Arbeit genommenen α-Dichlor-propion-säure	Menge des molekularen Silbers	Dauer des Erhitzens	Erhalten:		Die Mutterlauge weiter erhitzt		Erhalten:		Die Mutterlauge weiter erhitzt		Erhalten:	
			α Dichlor-s-demethyl-bernstein-säure	Pyrocin-chonsäure	Zeit und Temperatur †	mit wieviel Silber?	α-Dichlor-s-dimethyl-bernstein-säure	Pyrocin-chonsäure	Zeit und Temperatur †	mit wieviel Silber?	α-Dichlor-s-demethyl-bernstein-säure	Pyrocin-chonsäure
150,0	600,0	4 Stunden	8,0	—	5 St. unter Druck 150°	das Silber von I.	—	10,0 sehr dunkel	—	—	—	—
150,0	600,0	4 „	10,0	—	7 St. unter Druck auf 120°	das Silber von I.	—	9,0 dunkel	6 Stunden wie unter II.	200	—	—
100,0	400,0	5 „	7,0	—	ebenso	das Silber von I.	—	8,0 dunkel	6 Stunden wie unter II.	200	—	—
100,0	400,0	6 „	7,0	—	30 Stunden	das Silber von I.	—	8,0	—	—	—	—
100,0	400,0	4 „	9,0	—	7 „	200	—	8,5	10 Stunden	200	—	—
100,0	400,0	20 „	1,0	14,0	4 „	das Silber von I	—	—	20 „	200	—	—
100,0	200,0*	4 „	6,0	—	5 „	200,0*	4,0	0,5	14 „	200*	—	8,0 dunkel gefärbt
100,0	200,0	4 „	12,0	—	4 „	200,0	—	8,0	20 „	200	—	—
100,0	200,0	4 „	14,0	—	4 „	200,0	—	9,0	20 „	200	—	—
100,0	200,0	5 „	13,5	2	10 „	200,0	—	11,5	—	—	—	—
100,0	200,0	4 „	13,0	—	6 „	200,0	—	10,0	4 „	200,0	—	—
100,0	200,0	4 „	12,0	—	6 „	das Silber von I.	3,5	2,0	4 „	200,0	—	6,0
100,0	200,0	5 „	12,0	—	6 „	200,0	—	11,0	—	—	—	—
100,0	200,0*	5 „	5,5	—	6 „	200,0*	6,5	—	20 „	200,0	—	7,0
100,0	200,0*	5 „	6,5	—	6 „	200,0*	3,5	0,5	20 „	200,0*	—	7,0
100,0	200,0*	6 „	8,5	—	6 „	200,0*	11,0	2,0	20 „	200,0*	—	4,0
100,0	200,0	5 „	12,0	—	16 „	200,0	—	10,0	—	—	—	—
100,0	200,0	6 „	14,0	—	5 „	200,0	—	11,5	—	—	—	—
100,0	200,0	5 „	13,0	—	5 „	200,0	—	12,0	—	—	—	—
100,0	200,0	5 „	15,0	—	25 „	200,0	—	10,0	—	—	—	—
100,0	200,0	5 „	22,5	—	5 „	200,0	—	1,0	—	—	—	—

† Wo die Temperatur nicht angegeben ist, wurde im Wasserbade eben zum schwachen Sieden der Flüssigkeit erhitzt.

* Silber von nicht genügend feiner Zertheilung.

und scheint unter dem Einfluss derselben beim Erhitzen secundären Zersetzungen unterworfen zu sein.

Es empfiehlt sich deshalb, zur Darstellung ein möglichst fein zertheiltes Silberpulver zu benutzen, insgesammt nicht länger als 10 bis 12 Stunden bei der Siedetemperatur des Benzols zu digeriren, nach den ersten vier bis sechs Stunden aber den Process zu unterbrechen, aus dem Reactionsproduct, soweit es möglich ist, die gebildete α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure, wie oben beschrieben, zu entfernen, und nur die dabei hinterbleibende Mutterlauge durch weiteres Digeriren mit einer erneuten Menge von molekularem Silber auf Pyrocinchonsäure zu verarbeiten. Die Erneuerung des Silberpulvers ist schon deshalb von Vortheil, weil dasselbe beim längeren Erwärmen viel von seiner molekularen Beschaffenheit einbüsst. Man hat dann auch nur nöthig, davon jedesmal die doppelte Menge der in Arbeit genommenen α-Dichlorpropionsäure anzuwenden.

Im Ganzen wurden aus 3350,0 α-Dichlorpropionsäure, 508,0 α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure und 305,0 Pyrocinchonsäure gewonnen, mit eingerechnet 35,0 α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure, welche sich nach mehreren Monaten aus den gesammelten und durch Eindampfen von Wasser befreiten Laugen der Pyrocinchonsäure-Gewinnung und zwar gut krystallisirt abgeschieden hatte.

Aus alledem erhellt, dass es leider nicht möglich war, die Ausbeute an α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure und Pyrocinchonsäure auch nur annähernd der theoretischen entgegenzuführen. Immerhin aber waren die aus meinen Versuchen sich ergebenden Verbesserungen im Stande, bei verkürzter Zeitdauer des Verfahrens und Erzielung verhältnissmässig reiner Präparate die Ausbeute durchschnittlich um ein Viertel der früheren zu erhöhen, und das dürfte bei der ausserordentlichen Kostspieligkeit der Darstellung gewiss schon von einigem Vortheil sein.

α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure.

Otto und Beckurts [1]) hatten schon 1885, wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, durch Reduction sowohl aus der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure, als auch aus der Pyrocinchonsäure zwei verschiedene Butylendicarbonsäuren (Adipinsäuren) erhalten, deren eine vom Schmelzpunkt 193 bis 194° durch einfache Ueberführung in ihr Anhydrid und Behandeln des letzteren mit Wasser in die andere vom Schmelzpunkt 240 bis 241° übergeführt werden kann.

---

[1]) Zur Kenntniss der Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure. Bericht der deutsch. chem. Gesellsch. **18**, 825.

Diese Thatsache, sowie die von Ed. v. Hjelt[1]) und A. Bischoff[2]) nachgewiesene Existenz je zweier verschiedener symmetrischer Diäthyl- und Dimethylbernsteinsäuren, von denen jedesmal die höher schmelzende durch Vermittelung ihres Anhydrids in die niedriger schmelzende übergeführt werden kann, legte den Gedanken nahe, zu versuchen, ob sich nicht auch unsere α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in eine geometrisch-isomere auf dem bezeichneten Wege überführen liesse. Leider blieben diese Versuche ohne Erfolg, denn das dargestellte Anhydrid lieferte bei der Wiedereinführung von Wasser lediglich die unveränderte Säure.

Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure.

Die Anhydridbildung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure geht leicht nach dem Anschütz'schen[3]) Verfahren durch Behandeln der Säure mit Acetylchlorid und zwar am glattesten beim Erhitzen im Rohr auf 110° vor sich.

5 g der Säure wurden mit überschüssigem Acetylchlorid im Rohr drei Stunden auf 110° erhitzt. Die dabei entstandene Lösung, aus welcher beim Oeffnen des Rohres reichliche Mengen von Salzsäuregas entwichen, wurde durch Erhitzen im Trockenofen schnell vom Acetylchlorid befreit, der Rückstand schnell abgepresst, aus absolutem Aether umkrystallisirt und zur Entfernung der letzten Reste von Acetylchlorid über Kalk und Schwefelsäure aufbewahrt. Das ursprüngliche, nach dem Verdunsten des Acetylchlorids und Abpressen erhaltene Product zeigte bei verschiedenen Darstellungen meist keinen ganz einheitlichen Schmelzpunkt (158 bis 160°), während das ein- oder mehrmals aus völlig wasserfreiem Aether umkrystallisirte Anhydrid jedesmal ganz glatt bei 160° schmolz. Die Analyse des durch zweimaliges Umkrystallisiren und Abpressen gereinigten Präparates ergab folgende Werthe:

Berechnet nach Formel: $C_6H_6Cl_2O_3$.			Gefunden: I.	Gefunden: II.
C_6	= 72	= 36,55 Proc.	36,21 Proc.	—
H_6	= 6	= 3,04 „	3,19 „	—
Cl_2	= 71	= 36,04 „	—	35,97 Proc.
O^3	= 48	= 24,37 „	—	—
	197	100,00 Proc.		

I. 0,3955 Anhydrid gaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,525 CO_2 = 0,1432 C = 36,21 Proc. C und 0,1139 H_2O = 0,0126555 H = 3,19 Proc. H.

[1]) Ueber symmetrische Diäthylbernsteinsäuren. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **16**, 627.

[2]) Isomere Dialkylbernsteinsäuren. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **16**, 2988.

[3]) Ueber Anhydridbildung zweibasischer Säuren. Annal. d. Chemie und Pharmacie **226**, 7.

II. 0,2682 Anhydrid gaben 0,39 Ag Cl = 0,096 482 Cl = 35,97 Proc. Cl.

Das Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure bildet kleine, krümliche Krystalle, oder durch langsames Verdunsten der ätherischen Lösung über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum erhaltene, grosse, weiche, krystallinische Massen, von der Consistenz etwa des Camphors, von äusserst durchdringendem, zu Thränen reizendem Geruch. Beim Erhitzen beginnt das Anhydrid bereits unterhalb der Schmelztemperatur unzersetzt zu sublimiren und schmilzt bei 160°. In Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform ist dasselbe leicht löslich, mit Wasser verwandelt es sich schnell in die Säure und überzieht sich schon an der Luft äusserst leicht mit einer Schicht desselben.

5 g des Anhydrids wurden in wenig Wasser gelöst und durch freiwilliges Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur fractionirt krystallisirt. Die gesammelten vier Fractionen der regenerirten Säure zeigten nach dem Abpressen und Trocknen, unter denselben Bedingungen bestimmt, dieselbe in der Nähe von 185° liegende Schmelztemperatur.

Ausser bei der Behandlung mit Acetylchlorid scheint die Anhydridbildung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure auch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, sowie auch durch einfache Sublimation bewirkt zu werden.

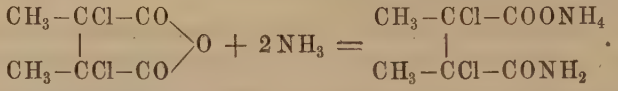
α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure und Phosphorpentachlorid wurden in dem molekularen Mengenverhältnisse gemischt, im Oelbade einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt, das gebildete Phosphoroxychlorid durch Abdunsten entfernt und der Rückstand aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 160° und alle Eigenschaften des mit Acetylchlorid dargestellten Anhydrids.

Etwa 1 g der Säure wurde im Reagirröhrchen längere Zeit auf die Schmelztemperatur erhitzt. Es bildeten sich dabei in den oberen Theilen des Röhrchens deutliche Wassertröpfchen und sowohl das Sublimat als auch der wieder erstarrte Rückstand verhielt sich nach schnellem und sorgfältigem Abpressen wie das Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure.

In dieser beim Erhitzen schon unterhalb der Schmelztemperatur theilweise sich vollziehenden Anhydridbildung ist auch der Grund zu suchen, weshalb der Schmelzpunkt der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure nicht einheitlich, vielmehr wesentlich davon abhängig ist, wie man die Bestimmung desselben ausführt. Wurde das Paraffinbad über 150° hinaus langsam weiter erhitzt, so begann eine völlig reine α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure im Capillarröhrchen bereits bei 170° zu schmelzen und war bei 180° völlig geschmolzen, wohingegen dieselbe Säure, in das auf 185° vorgewärmte Paraffinbad gebracht, beim schnellen Steigern der Temperatur erst bei 190° glatt schmolz.

Einwirken von Ammoniak auf das Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure, α-Dichlor-s-dimethylsuccinaminsäure, Chlortiglinsäureamid.

Wird eine Lösung des Anhydrids der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, so scheidet sich sehr bald ein weisses, krystallinisches Pulver ab, das aus dem Ammoniumsalz der α-Dichlor-s-dimethylsuccinaminsäure besteht, und aus dem sich die freie Aminsäure durch Versetzen der wässerigen Lösung mit verdünnter Mineralsäure abscheiden lässt:



5 g des Anhydrids wurden mit alkoholischem Ammoniak behandelt, das abgeschiedene krystallinische Pulver auf dem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe entwickelt mit Natronlauge übergossen schon in der Kälte Ammoniak, ist in Aether und absolutem Alkohol unlöslich, leichter in heissem oder verdünntem Alkohol und leicht in Wasser löslich. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol scheidet es sich nur zum Theil unverändert in Gestalt weisser, seidenglänzender Krystallflitterchen ab, während ein anderer Theil in weiter unten näher zu erörtender Weise Zersetzung in Kohlendioxyd, Chlorammonium und Chlortiglinsäureamid erleidet.

Zur Analyse wurde sowohl das direct durch Fällung erhaltene als auch das aus Alkohol umkrystallisirte Salz benutzt.

Berechnet nach Formel: $C_6H_{12}Cl_2O_3N_2$		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
C_6 = 72 =	31,17	—	—	—	—
H_{12} = 12 =	5,19	—	—	—	—
Cl_2 = 71 =	30,74	—	—	30,86	30,83
O_3 = 48 =	20,78	—	—	—	—
N_2 = 28 =	12,12	12,25	12,33	—	—
231	100,00				

I. 0,2161 g Salz lieferten bei 22° und 756 mm Druck — 23,5 ccm Stickstoff = 0,026 477 45 N = 12,25 Proc. N.

II. 0,345 g des umkrystallisirten Salzes lieferten bei 18° und 757 mm Druck — 37 ccm N = 0,042 5648 N = 12,33 Proc. N.

III. 0,2275 g Salz lieferten nach Carius 0,2838 AgCl = 0,070 209 28 Cl = 30,86 Proc. Cl.

IV. 0,3242 g des umkrystallisirten Salzes lieferten 0,206 AgCl = 0,099 945 56 Cl = 30,83 Proc. Cl.

2 g des Salzes wurden im Wasser gelöst, filtrirt und mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es schied sich sogleich ein weisses, krystallinisches Pulver ab, welches auf dem Filter gesammelt, wiederholt mit kleinen Mengen destillirten Wassers gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Analyse:

0,2420 g gaben 0,326 AgCl = 0,080 649 Cl = 33,32 Proc. Cl.

Die Formel $C_6H_9Cl_2O_3N$ der α-Dichlor-s-dimethylsuccinaminsäure verlangt 33,18 Proc. Cl.

Erwärmt man die Lösung des Ammonsalzes der α-Dichlor-s-dimethylsuccinaminsäure in Weingeist (50procentigem) einige Zeit, so findet deutliche Entwickelung von Kohlensäure statt, und beim Verdunsten der Lösung ergeben sich ausser Chlorammonium schön ausgebildete, wasserhelle, prismatische Krystalle, welche glatt bei 108° schmelzen. Dieselben konnten nach ihrer Entstehung gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COONH_4 \\ \quad\quad | \\ CH_3-CCl-CONH_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-CCl \\ \quad\quad \| \\ CH_3-C-CONH_2 \end{array} + NH_4Cl + CO_2$$

nur als das Amid der Chlortiglinsäure angesprochen werden, welche letztere, wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, in ganz analoger Weise aus der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff entsteht.

Analyse:

0,2383 g des Amids gaben 0,2557 AgCl = 0,063 257 623 Cl = 26,54 Proc. Cl.

Berechnet nach Formel C_5H_8ClON : 26,59 Proc. Cl.

Ueberführung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in die α-Methyl-β-chlorkrotonsäure.

An der oft citirten Stelle berichten Otto und Beckurts über den Uebergang der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in dem schon in der Einleitung näher bezeichneten Sinne in eine chlorhaltige Säure von der Zusammensetzung $C_5H_7ClO_2$ und sprechen dieselbe auf Grund ihrer Entstehung als α-Methyl-β-chlorkrotonsäure an (Chlortiglinsäure). Wie bereits erwähnt wurde, nimmt Beilstein in seinem bekannten Handbuche die Identität dieser Methylchlorkrotonsäure mit der zuerst von Rücker aus Methylacetessigester und Phosphorpentachlorid dargestellten an. Beweise für diese Identität waren indessen bisher nicht erbracht, wie überhaupt das Verhalten der α-Methyl-β-chlorkrotonsäure aus α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure einem näheren Studium noch nicht unterzogen war. Es schien mir deshalb angezeigt, zu dem Zweck eine

grössere Menge der Säure darzustellen, und dabei hat sich denn herausgestellt, dass der Process der Ueberführung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in die α-Methyl-β-chlorkrotonsäure doch nicht so glatt der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COOH \\ | \\ CH_3-CCl-COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-CCl \\ \| \\ CH_3-C-COOH \end{array} + HCl + CO_2$$

entsprechend vor sich geht, wie es nach den Angaben von Otto und Beckurts, denen nur wenig Material zur Verfügung stand, den Anschein hat.

Darstellung aus dem Natriumsalz der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure.

Eine Lösung von 43 g α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in etwa der doppelten Menge Wasser wurde mit reinem Natriumcarbonat genau neutralisirt und sodann am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange (3/4 Stunden) erwärmt, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hatte. Die eigenthümlich ätherisch riechende Lösung des nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COONa \\ | \\ CH_3-CCl-COONa \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-CCl \\ \| \\ CH_3-C-COONa \end{array} + NaCl + CO_2,$$

gebildeten α-methyl-β-chlorkrotonsauren Natriums wurde nunmehr mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, und durch Filtration die ausgeschiedene, durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether die in Lösung befindliche α-Methyl-β-chlorkrotonsäure gewonnen. Das Gewicht derselben betrug 15 g, während nach der oben angeführten Gleichung 27 g hätten entstehen müssen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 55 bis 61° nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 55 bis 68°.

Die Thatsache, dass bei diesem Versuche nur wenig mehr als die Hälfte der theoretischen Ausbeute an α-Methyl-β-chlorkrotonsäure erhalten wurde, wies darauf hin, dass der auf der Bildung dieser Säure beruhende Zersetzungsprocess der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure von anderen, secundären begleitet, oder aber die α-Methyl-β-chlorkrotonsäure unter den obwaltenden Bedingungen weiteren Zersetzungsprocessen unterworfen sein muss.

Da die ausgeätherte, gemäss der oben gegebenen Gleichung nur Chlornatrium enthaltende, wässerige Lösung beim Eindampfen in der That nur Chlornatrium hinterliess, so konnten die Producte jener secundären Zersetzungen nur leicht flüchtiger Natur sein, eine Vermuthung, die durch den an der Lösung des α-methyl-β-chlorkrotonsauren Natriums, wie bereits mitgetheilt, wahrgenommenen ätherischen Geruch an Wahrscheinlichkeit gewann.

Es wurde deshalb ein Apparat zusammengestellt, welcher eine Wiederholung des Versuches so gestattete, dass dabei entstehende leicht flüchtige Producte gasförmiger oder flüssiger Natur aufgefangen werden konnten.

Aus dem Entwickelungskolben führte ein zwecks Verdichtung der Wasserdämpfe ziemlich weites, etwa 50 cm aufsteigendes Ableitungsrohr durch einen Liebig'schen Kühler in eine kleine Kugelvorlage. Letztere war mit einer Wulf'schen Flasche verbunden, die zur Aufnahme der Kohlensäure Kalilauge enthielt und mit einem in eine Spitze ausgezogenen Gasableitungsrohr versehen war. Durch den Stopfen des Entwickelungsgefässes tauchte ausser dem zur Beobachtung der für den Process maassgebenden Temperatur ein Thermometer in die Flüssigkeit.

Unter Anwendung dieses Apparats wurde der Versuch wie das erste Mal ausgeführt. Schon bei wenig über 50° begann deutlich die Entwickelung von Kohlensäure, und bald darauf war auch der erwähnte, an ein Gemisch von Aether und Pfefferminzöl erinnernde Geruch wahrzunehmen. Brennbare oder solche gasförmige Producte, welche von Bromwasser oder ammoniakalischer Silberlösung aufgenommen werden, entstanden dabei nicht. Dahingegen sammelten sich, als das Thermometer auf 80 bis 85° stieg, in der Kugelvorlage einige Tropfen eines farblosen Destillats an, welches beim Steigern der Temperatur auf 100° mit dem übergehenden Wasser zunahm, und auf dem letzteren als eine dünne ätherische Schicht schwamm. Nachdem die Entwickelung von Kohlensäure aufgehört hatte, wurde aus dem Kolbeninhalt durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure, Abfiltriren und Ausäthern die gebildete α-Methyl-β-chlorkrotonsäure, im Ganzen 17 g, gewonnen. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 55 bis 68°. Der Inhalt der Kugelvorlage wurde mit kohlensaurem Kalium gesättigt, und dadurch das in Wasser etwas lösliche ätherische Product, dessen Menge etwa 5 bis 6 ccm betrug, völlig abgeschieden.

Dasselbe zeigte alle Eigenschaften des zum Zweck des Vergleichens nach Rücker[1]) aus Methylacetessigester dargestellten Methyläthylketons. Bei einer Siedepunktsbestimmung konnte die ganze, von zwei Darstellungen vereinigte, etwa 10 bis 12 ccm betragende Menge in den Fractionen 1) 75 bis 76°, 2) 76 bis 78°, 3) 78 bis 80° aufgefangen werden. Der Siedepunkt des Methyläthylketons wird bei 77 bis 81° angegeben. Sowohl das wie oben erhaltene, als auch das aus Methylacetessigester dargestellte Keton lieferte mit Hydroxylamin und ebenso mit Phenylhydrazin wenig charakterisirte, ölige Derivate, mit Natriumdisulfit eine schön krystallisirte Verbindung.

Die Analyse des bei der Darstellung der α-Methyl-β-chlorkrotonsäure gebildeten Ketons, und zwar der bei 76 bis 78° siedenden, mittelst

---

[1]) Beiträge zur Geschichte der Methylkrotonsäuren. Annalen der Chemie **201**, 54.

entwässerten Kupfervitriols völlig getrocketen Fraction ergab folgende Werthe:

Berechnet nach Formel C_4H_8O:		Gefunden:
C_4	= 48 = 66,67 Proc.	66,45 Proc.
H_8	= 8 = 11,11 „	11,38 „
O	= 16 = 22,22 „	—
	72 100,00 Proc.	

0,2617 g Keton gaben 0,6376 CO_2 = 0,1 738919 C = 66,45 Proc., und 0,2682 H_2O = 0,0298 H = 11,38 Proc.

Zur Beantwortung der Frage, ob das Keton neben der α-Methyl-β-chlorkrotonsäure aus der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure entsteht, oder aber als das Product einer weitergehenden Zersetzung der ersteren zu betrachten ist, wurde 1 g dieser Säure mit Natriumcarbonat genau neutralisirt und die Lösung des α-methyl-β-chlorkrotonsauren Natriums am Rückflusskühler mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. An der Flüssigkeit war während dieser Zeit der Geruch nach Methyläthylketon nicht wahrzunehmen, und aus derselben liess sich durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether fast die ganze Menge der α-Methyl-β-chlorkrotonsäure (0,92) wiedergewinnen.

Das Methyläthylketon wird demnach aus der α-Methyl-β-chlorkrotonsäure unter den gegebenen Bedingungen nicht gebildet, und es muss demnach angenommen werden, dass, während ein Theil der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure unter Abspaltung von einem Molekül HCl und CO_2 gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COOH \\ \quad | \\ CH_3-CCl-COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-CCl \\ \quad \| \\ CH_3-C-COOH \end{array} + HCl + CO_2$$

in die α-Methyl-β-chlorkrotonsäure übergeht, ein anderer Theil unter Abspaltung von je zwei Molekülen HCl und CO_2 und Addition von H_2O an das intermediär gebildete Dimethylacetylen gemäss den Gleichungen:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COOH \\ \quad | \\ CH_3-CCl-COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-C \\ \quad \vdots\vdots \\ CH_3-C \end{array} + 2\,CO_2 + 2\,HCl,$$

$$\begin{array}{l} CH_3-C \\ \quad \vdots\vdots \\ CH_3-C \end{array} + H_2O = CH_3-CH_2-CO-CH_3$$

Methyläthylketon bildet.

Darstellung aus dem Silbersalz der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure.

Die Darstellung der α-Methyl-β-chlorkrotonsäure aus dem Silbersalz der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure gestaltete sich im Wesent-

lichen nicht anders, wie bei der Anwendung des Natriumsalzes. Die Ausbeute an α-Methyl-β-chlorkrotonsäure hielt sich in denselben Verhältnissen wie dort, und auch hier konnte die Bildung des Methyläthylketons sicher nachgewiesen werden.

Darstellung aus der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure durch Erhitzen der wässerigen Lösung im Rohr auf 120 bis 130°.

Existenz zweier isomerer Säuren der Formel $C_5H_7ClO_2$.

10 g α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure wurden mit 25 ccm Wasser sechs Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung zeigte äusserlich keine Veränderung, und eine Schmelzpunktbestimmung des Verdunstungsrückstandes ergab, dass derselbe im Wesentlichen aus unveränderter Säure bestand. Diese wurde nunmehr mit Wasser ins Rohr eingeschlossen und acht Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwichen beträchtliche Mengen von Kohlensäure, am Boden desselben befand sich ein bräunliches Oel, und die wässerige Flüssigkeit zeigte sich mit Salzsäure gesättigt. Das Auftreten des Geruchs nach Methyläthylketon machte die Bildung desselben auch hier wahrscheinlich, und zwar schien das bezeichnete Oel, welches unter der wässerigen Flüssigkeit selbst nach mehrtägigem Stehen nicht fest wurde, aus einer Lösung der α-Methyl-β-chlorkrotonsäure in Methyläthylketon zu bestehen.

Zur Abscheidung und Erkennung des letzteren wurde der ganze Inhalt des Rohres in ein Kölbchen gebracht, und einige Cubikcentimeter abdestillirt. Auf dem wässerigen Destillat war deutlich eine dünne Schicht des Ketons zu erkennen, welches nach dem Schütteln mit Kaliumcarbonat an Menge zunahm und durch Ueberführung in die Natriumdisulfit-Verbindung noch näher als Keton gekennzeichnet werden konnte.

Aus dem Destillationsrückstande wurde die nunmehr beim Erkalten erstarrende α-Methyl-β-chlorkrotonsäure abfiltrirt und der Rest mit Aether ausgeschüttelt. Ihr Gewicht betrug 2,6 g; nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COOH \\ \quad | \\ CH_3-CCl-COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-CCl \\ \quad \| \\ CH_3-C-COOH \end{array} + CO_2 + HCl,$$

also ohne die Bildung des Ketons, hätten 6,3 g entstehen müssen.

Die so erhaltene Säure unterscheidet sich von der, wie oben beschrieben, aus dem Natrium- oder Silbersalz der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure dargestellten sehr wesentlich:

1) Durch den bei 73° liegenden Schmelzpunkt.
2) Durch die bedeutend leichtere Löslichkeit in Wasser.

3) Durch die Form der aus der heissen wässerigen Lösung beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle, welche aus grossen wasserhellen Prismen bestehen, im Gegensatz zu den langen, glatten, seidenglänzenden Nadeln der anderen.

Die Analyse ergab nun für beide Säuren dieselbe Zusammensetzung einer Methylchlorkrotonsäure.

I.

a) 0,1713 g der aus dem Natriumsalz der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure dargestellten, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 55 bis 66° schmelzenden Säure gaben 0,1825 Ag Cl = 0,0 451 468 Cl = 26,4 Proc.

b) 0,411 g derselben Säure lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,672 CO_2 = 0,1 832 727 C = 44,6 Proc. C und 0,187 H_2O = 0,020 777 H = 5,55 Proc. H.

II.

a) 0,3686 g der aus der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure durch Erhitzen der wässerigen Lösung im Rohr auf 120 bis 130° erhaltene, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser glatt bei 73° schmelzenden Säure gaben 0,3969 Ag Cl = 0,0 981 848 Cl = 26,6 Proc.

b) 0,3235 g derselben Säure lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,5318 CO_2 = 0,14 503 636 C = 44,83 Proc. C und 0,1558 H_2O = 0,0 173 111 H = 5,35 Proc.

Berechnet nach Formel $C_5H_7ClO_2$:		Gefunden: I.		II.	
		a)	b)	a)	b)
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
C_5 = 60	= 44,61	—	44,60	—	44,83
H_7 = 7	= 5,20	—	5,55	—	5,35
Cl = 35,5	= 26,40	26,36	—	26,60	—
O_2 = 32,0	= 23,79				
134,5	100,00				

Wenn es nun auch nicht völlig ausgeschlossen erscheint, dass die veränderten physikalischen Eigenschaften der niedriger schmelzenden Methylchlorkrotonsäure durch eine äusserst geringe, durch die Analyse nicht mehr nachweisbare Verunreinigung bedingt wird, so spricht doch gegen diese Annahme, dass zur Darstellung sowohl der glatt bei 73° schmelzenden, als auch der niedriger schmelzenden Säure dieselbe reine α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure verwendet wurde, und nicht einzusehen ist, weshalb die bei gewöhnlichem Druck dargestellte Säure (die niedriger schmelzende) weniger rein sein sollte, als die unter erhöhtem Druck erzeugte. Sieht man aber von dieser Möglichkeit ab, so ist an der Existenz zweier isomerer Methylchlorkrotonsäuren nicht zu zweifeln, um so mehr, als die van't Hoff'sche Hypothese in unten näher zu bezeich-

nender Weise die Existenz zweier geometrisch isomerer α-Methyl-β-chlorkrotonsäuren voraussieht. Es ist dann anzunehmen, dass die bei 73° glatt schmelzende, in Wasser leichter lösliche Säure, wie sie durch Erhitzen der wässerigen Lösung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure im Rohr auf 120 bis 130° erhalten wurde, die eine dieser (Chlortiglinsäuren) Methylchlorkrotonsäuren vorstellt, während die beim Digeriren einer wässerigen Lösung des α-dichlor-s-dimethylbernsauren Natriums gebildete, niedriger und innerhalb weiter Grenzen schmelzende, schwerer lösliche Säure ein Gemisch der bei 73° schmelzenden mit einer anderen, niedriger schmelzenden, in Wasser schwerer löslichen Methylchlorkrotonsäure ist.

Es wurde deshalb auf Grund der beobachteten verschiedenen Löslichkeit versucht, dieses Gemisch durch fractionirtes Krystallisiren in zwei verschiedene Säuren zu zerlegen, und so auch die offenbar existirende niedriger schmelzende Säure zu isoliren.

32 g der bei der Darstellung aus dem α-dichlor-s-dimethylbernsteinsauren Natrium erhaltenen Säure wurden in Wasser gelöst und durch Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur fractionirt krystallisirt. Die Schmelztemperatur der einzelnen Fractionen lag bei: 1) 55 bis 61°, 2) 57 bis 63°, 3) 68 bis 73°, 4) 68 bis 73°, 5) 68 bis 73°. Die ersten beiden Fractionen bestanden aus schön weissen, atlasglänzenden, grossen, platten Nadeln, die letzten drei hingegen aus grossen, bis 1 cm langen, massiven, wasserhellen, theilweise vollständig ausgebildeten Krystallen von der Form rhombischer Prismen.

Die Analyse der vierten Fraction lieferte die folgenden Werthe:

Berechnet nach Formel $C_5H_7ClO_2$:			Gefunden:
C_5	= 60	= 44,61 Proc.	44,86 Proc.
H_7	= 7	= 5,20 „	5,2 „
Cl	= 35,5	= 26,40 „	— „
O_2	= 32,0	= 23,79 „	— „
	134,5	100,00 Proc.	

0,384 g Säure lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,6315 CO_2 = 0,17222727 C = 44,86 Proc. und 0,1800 H_2O = 0,02000 H = 5,2 Proc.

Bei unveränderter Zusammensetzung zeigte sich also bei den einzelnen Fractionen, wie erwartet wurde, eine Steigerung der Schmelztemperatur. Dennoch war es nicht möglich, selbst durch mehrmaliges Fractioniren die beiden Säuren auch nur einigermaassen vollständig von einander zu trennen.

Ebenso wenig gelang es, die niedriger schmelzende Säure durch Erhitzen vollständig in die höher schmelzende überzuführen. 2 g einer bei 55 bis 61° schmelzenden Säure wurden in heissem Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade fünf Stunden erhitzt. Die beim

Erkalten auskrystallisirende Säure zeigte den Schmelzpunkt 60 bis 61°, nach weiteren fünfstündigem Erhitzen 63 bis 65°, dann aber blieb die Schmelztemperatur dieselbe, änderte sich auch nicht, als die Säure mit Wasser im Rohr auf 180° erhitzt wurde.

Vielleicht ist es möglich, auf dem Wege der freiwilligen Sublimation bei gewöhnlicher Temperatur die niedriger schmelzende Säure zu isoliren; wenigstens konnte auf diese Weise aus einer bei 55 bis 68° schmelzenden Säure nach mehreren Monaten eine kleine Menge schöner, nadelförmiger Krystalle erhalten werden, die glatt bei 55° schmolzen, und von denen man bei der Beständigkeit der Methylchlorkrotonsäure annehmen darf, dass sie aus unveränderter und zwar sehr reiner Säure bestanden.

Identität der bei 73° schmelzenden Methylchlorkrotonsäure aus α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure mit der aus Methylacetessigester.

Bei seinem Studium der monohalogensubstituirten Krotonsäuren hat Friedrich [1]) auch das Verhalten der zuerst von Rücker aus Methylacetessigester und Phosphorpentachlorid dargestellten Methylchlorkrotonsäure gegen Natriumäthylat, concentrirte und verdünnte wässerige Kalilösung studirt.

Dabei erhielt er durch Einwirkung von Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung auf das Kaliumsalz der Methylchlorkrotonsäure gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3-CCl \\ \| \\ CH_3-C-COOH \end{matrix} + NaOC_2H_5 = \begin{matrix} CH_3-C-OC_2H_5 \\ \| \\ CH_3-C-COOK \end{matrix} + NaCl,$$

eine bei 131 bis 133° schmelzende Methyläthoxykrotonsäure.

Concentrirte, etwa 50procentige Kalilösung bildete bei 140 bis 160° Methyläthylketon; verdünnte Kalilösung war ohne Einwirkung.

In der gleichen Weise konnte nun auch die bei 73° schmelzende Methylchlorkrotonsäure aus α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in die bei 131 bis 133° schmelzende Aethoxysäure, bezüglich in Methyläthylketon übergeführt werden, während verdünnte Kalilösung auch hier ohne Einwirkung blieb.

Die Identität der beiden Säuren schien damit zur Genüge erwiesen.

Constitution der bei 55° schmelzenden Methylchlorkrotonsäure.

Was nun die Constitution der bei 55° schmelzenden Methylchlorkrotonsäure anbelangt, so lässt die Thatsache, dass sie durch einen ein-

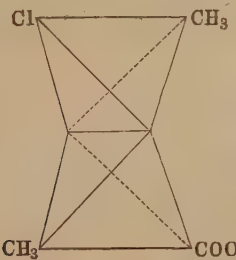
---

[1]) Ueber monohalogensubstituirte Krotonsäuren. Annalen der Chemie 219, 322.

fachen Zersetzungsprocess aus der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure neben der bei 73° schmelzenden gebildet wird, kaum eine andere Möglichkeit zu, als dass sie zu der letzteren in dem Verhältniss der geometrischen Isomerie steht, wie sie durch die van't Hoff'sche Theorie Erklärung findet, so dass also beide Säuren als α-Methyl-β-chlorkrotonsäure zu bezeichnen sind.

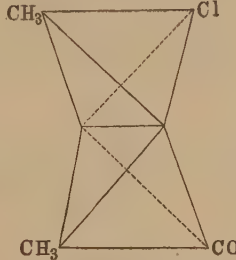
Eine solche Ansicht stellt sich der neueren Theorie über die Isomerie-Verhältnisse zwischen der Krotonsäure und β-Chlorkrotonsäure einerseits und der Isokrotonsäure und β-Chlorisokrotonsäure andererseits an die Seite, so dass den beiden α-Methyl-β-chlorkrotonsäuren die Raumformeln:

I.



α-Methyl-β-Chlorkrotonsäure

II.



α-Methyl-β-Chlorisokrotonsäure

zukämen, wobei es vorläufig unentschieden bleibt, ob die bei 73° schmelzende Säure der Formel I. und die bei 55° schmelzende der Formel II. entspricht, oder ob das umgekehrte Verhältniss besteht.

Einwirkung von Salzsäure auf die α-Methyl-β-chlorkrotonsäure.

6 g der Säure wurden, in drei Röhren vertheilt, mit rauchender Salzsäure sechs Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich starker Druck, und das entweichende Gas wurde als Kohlendioxyd erkannt. Die α-Methyl-β-chlorkrotonsäure hatte also CO_2 abgespalten, und zwar voraussichtlich unter Aufnahme von HCl, da die Säure für sich erhitzt, wie bereits mitgetheilt wurde, selbst bei 180° unverändert bleibt. Dann aber konnte das über der wässerigen Flüssigkeit abgeschiedene Oel nur ein nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl \\ \| \\ C{-}CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} + HCl = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} + CO_2$$

gebildetes Dichlorbutan [1]) sein. Eine Chlorbestimmung des rectificirten, unbestimmt siedenden, eigenthümlich aromatisch riechenden Körpers

[1]) Oder ein Zersetzungsproduct desselben.

ergab ein nur ungefähr für die Formel des Dichlorbutans stimmendes Resultat:

0,181 g Substanz lieferten 0,3912 Ag Cl = 0,0967789 Cl = 53,4 Proc. Die Formel $C_4H_8Cl_2$ verlangt 55,9 Proc.

Leider gestattete der nahezu verbrauchte Vorrath an α-Methyl-β-chlorkrotonsäure nicht, wie es wünschenswerth gewesen wäre, eine Wiederholung des Versuchs mit grösseren Mengen.

Bei niederer Temperatur ist rauchende Salzsäure ohne Einwirkung auf α-Methyl-β-chlorkrotonsäure. Beim Erhitzen im Rohr auf 120° war nach acht Stunden die vermuthete Addition von H Cl nicht eingetreten, vielmehr ergab eine Chlorbestimmung der aus Wasser umkrystallisirten Säure die unveränderte Zusammensetzung derselben. Dass vor der Abspaltung von CO_2 nicht etwa intermediär die Bildung eines einfachen Additionsproductes nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl \\ \| \\ C-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} + HCl = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CH-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

stattfindet, geht ausserdem aus der Thatsache hervor, dass die von dem fraglichen Dichlorbutan getrennte, salzsaure, wässerige Flüssigkeit bei der Destillation mit Wasserdämpfen noch einen kleinen Theil unveränderter α-Methyl-β-chlorkrotonsäure lieferte.

Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen ergiebt sich das Folgende:

1. Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung des a) Alkali- oder Silbersalzes der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure, oder auch b) beim Erhitzen der Säure selbst mit Wasser im Rohr auf 120° entstehen, gemäss den folgenden Gleichungen, neben einander α-Methyl-β-chlorkrotonsäure und Methyläthylketon:

I. $$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COOH \\ | \\ CH_3-CCl-COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-CCl \\ | \\ CH_3-C-COOH \end{array} + CO_2 + HCl.$$

II. $$\begin{array}{l} CH_3-CCl-COOH \\ | \\ CH_3-CCl-COOH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3-CO \\ | \\ CH_3-CH_2 \end{array} + 2\,CO_2 + 2\,HCl.$$

2. Während bei der Darstellung nach b) nur eine bei 73° schmelzende α-Methyl-β-chlorkrotonsäure gebildet wird, entsteht nach a) neben dieser eine bei 55° schmelzende, die als geometrisch isomer mit der ersteren angesprochen werden muss.

3. Die α-Methyl-β-chlorkrotonsäure aus α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure verhält sich gegen Natriumäthylat, concentrirte und verdünnte, wässerige Kalilösung wie die Methylchlorkrotonsäure, nach Rücker aus Methylacetessigester und Phosphorpentachlorid, ist demnach als identisch mit der letzteren zu betrachten.

4. Mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 140 bis 150° erhitzt, liefert die α-Methyl-β-chlorkrotonsäure kein Product der einfachen Addition von HCl, sondern spaltet zugleich CO_2 ab, so dass gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl \\ \| \\ C-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} + HCl = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CCl_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} + CO_2$$

ein Dichlorbutan oder ein Zersetzungsproduct desselben entsteht.

Bei niedrigerer Temperatur findet eine Einwirkung nicht statt.

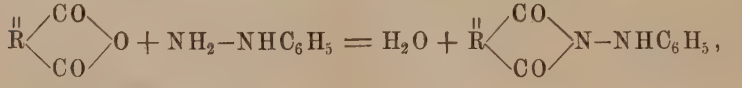
Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Anhydride der Pyrocinchonsäure, α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure und α-Dichlorpropionsäure, sowie auf das Chlorid der Pyrocinchonsäure.

Wenngleich das Phenylhydrazin der Gegenstand zahlreicher und werthvoller Untersuchungen nach den verschiedensten Richtungen bereits gewesen ist, so war doch bis vor Kurzem die Frage unerörtert geblieben, wie sich dasselbe bei einigen Vorgängen verhält, durch welche einem Molekül desselben unter Wasserbildung zwei Atome Wasserstoff entzogen werden.

Hötte[1]) hat auf Anregung von E. v. Meyer den ersten Beitrag zur Beantwortung dieser Frage geliefert durch das eingehende Studium der Vorgänge, welche bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalsäureanhydrid stattfinden.

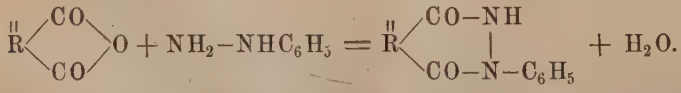
Wenn Anhydride zweibasischer Säuren sich mit einem Molokül Phenylhydrazin unter Abspaltung von Wasser vereinigen, so sind für den Austritt der Wasserstoffatome zwei Fälle denkbar:

1. Es betheiligen sich an der Wasserbildung die beiden Amidwasserstoffatome des Phenylhydrazins gemäss der Gleichung:



wo $\overset{\text{II}}{\text{R}}$ allgemein einen zweiwerthigen Säurerest bedeutet, oder aber

2. die Wasserabspaltung geschieht unter Austritt eines Amid- und des Imidwasserstoffatoms:

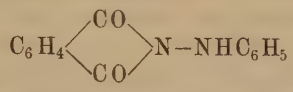


Hötte fand nun, dass, je nachdem mit einem Molekül Phtalsäureanhydrid ein oder zwei Moleküle Phenylhydrazin in Reaction treten, zwei isomere Condensationsproducte entstehen.

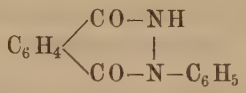
---

[1]) Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalsäureanhydrid. Journ. f. prakt. Chemie **35**, 265.

Auf Grund geeigneter Untersuchungen giebt Hötte die Constitution der ersten bei Einwirkung von einem Molekül Phenylhydrazin auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid entstehenden Verbindung als der Formel:

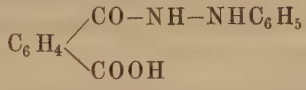


entsprechend an und nennt dieselbe α-Phtalylphenylhydrazin, wohingegen er das zweite, bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid sich bildende Derivat von der Formel:



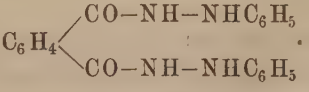
als β-Phtalylphenylhydrazin bezeichnet.

In beiden Fällen entstehen Zwischenproducte, und zwar wird bei der Vereinigung gleicher Moleküle Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid zunächst die Phtalylphenylhydrazinsäure:



gebildet, welche beim Erhitzen auf 160 bis 170° unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in das α-Phtalylphenylhydrazin übergeht.

Wirken zwei Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid, so wird zwar ebenfalls zunächst die Phtalylphenylhydrazinsäure gebildet. Diese tritt aber bei einer Temperatur von 150 bis 160° nunmehr mit dem zweiten Molekül Phenylhydrazin in Reaction und es entsteht durch Abspaltung von einem Molekül Wasser das Phtalylphenyldihydrazid:



Wird letzteres für sich weiter auf 160 bis 170° erhitzt, so geht es unter Regenerirung eines Moleküls Phenylhydrazin in das β-Phtalylphenylhydrazin über.

Aus Maleïnsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid konnte Hötte nur die entsprechenden α-Phenylhydrazinderivate erhalten, wohingegen ihm weder die Gewinnung der β-Derivate noch der Hydrazinsäuren gelang. In einer später als die genannte Arbeit erschienenen, vorläufigen Mittheilung giebt Anschütz[1]) kurz an, aus den Anhydriden verschiedener zweibasischer Säuren, auch der Maleïnsäure und Bernsteinsäure, die entsprechenden Phenylhydrazinsäuren erhalten zu haben.

---

[1]) Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anhydride zweibasischer Säuren. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1888, S. 88.

Es erschien nun zunächst interessant genug, die Einwirkung des Phenylhydrazins auch auf die mir gerade zur Verfügung stehenden Anhydride der zweibasischen Pyrocinchonsäure und α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure zu studiren, um dadurch einen weiteren Beitrag zur Beantwortung der oben bezeichneten Fragen zu liefern. Erst die Resultate dieser Arbeiten waren es, welche aus noch näher zu bezeichnenden Gründen dazu anregten, auch die Einwirkung des α-Dichlorpropionsäureanhydrids auf Phenylhydrazin zu studiren.

Wechselwirkung zwischen Phenylhydrazin und Pyrocinchonsäureanhydrid.

Bringt man Phenylhydrazin und Pyrocinchonsäureanhydrid, beide in wenig wasserfreiem Benzol gelöst, zusammen, so addiren sich schon in der Kälte zwei Moleküle Phenylhydrazin zu einem Molekül Pyrocinchonsäureanhydrid unter Bildung des Phenylhydrazinsalzes der Pyrocinchonylphenylhydrazinsäure, welches durch Abspaltung von je einem Molekül Wasser und Phenylhydrazin äusserst leicht in Pyrocinchonylphenylhydrazin übergeht:

$$\begin{array}{l} CH_3-C-CO \\ \quad\;\; \| \qquad\quad \rangle O + 2\,NH_2-NH.C_6H_5 \\ CH_3-C-CO \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_3-C-CO-NH-NHC_6H_5 \\ \quad\;\; \| \\ CH_3-C-COO-NH_3-NHC_6H_5 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_3-C-CO \\ \quad\;\; \| \qquad\quad \rangle N_2HC_6H_5 + NH_2-NHC_6H_5 + H_2O. \\ CH_3-C-CO \end{array}$$

Pyrocinchonsäureanhydrid und Phenylhydrazin wurden in dem Verhältniss von einem zu zwei Molekülen, jedes für sich in wenig Benzol gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht. Es entstand sogleich ein reichlicher voluminöser Niederschlag, welcher, auf dem Filter abgesaugt, dann auf der Thonplatte bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und zerrieben, ein fast weisses, unter dem Mikroskop deutlich krystallinisches Pulver lieferte.

Da der so entstandene Körper schon beim Umkrystallisiren aus irgend einem Lösungsmittel in unten noch näher zu erörternder Weise Zersetzung erleidet, seine Reinigung auf diesem Wege also nicht möglich war, so wurde derselbe zur Analyse nochmals aus ganz reinen Materialien hergestellt, sorgfältig mit Benzol gewaschen und durch Abdunsten im Vacuum über Schwefelsäure von letzterem befreit.

Analyse:

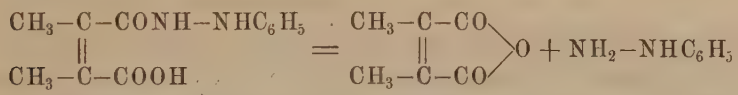
Berechnet nach Formel $C_{18}H_{22}O_3N_4$:			Gefunden: I.	II.
18 C = 216 =	63,16 Proc.		62,85 Proc.	—
22 H = 22 =	6,43	„	6,67 „	—
3 O = 48 =	14,04	„	—	—
4 N = 56 =	16,37	„	—	16,44 Proc.
342 =	100,00 Proc.			

I. 0,2996 g Substanz lieferten 0,6698 CO_2 = 0,1826727 C = 62,85 Proc. und 0,1745 H_2O = 0,0193888 H = 6,67 Proc. H.

II. 0,3937 g Substanz lieferten bei 761 mm Druck und 20° C. 56,5 ccm Stickstoff = 0,064732 N = 16,44 Proc. N.

Demgemäss ist der bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Pyrocinchonsäureanhydrid schon in der Kälte sich bildende Körper das durch einfache Addition der Substanzen gemäss der oben gegebenen Gleichung entstehende Phenylhydrazinsalz der Pyrocinchonylphenylhydrazinsäure.

Bei einem Versuch aus demselben die Pyrocinchonylphenylhydrazinsäure abzuscheiden, zeigte sich, dass diese nicht beständig ist vielmehr nach Gleichung:



in Pyrocinchonsäureanhydrid und Phenylhydrazin zerfällt.

Etwa 1 g pyrocinchonylphenylhydrazinsaures Phenylhydrazin wurde mit verdünnter Salzsäure einige Zeit geschüttelt. Der von der Lösung des salzsauren Phenylhydrazins getrennte Rückstand lieferte mit Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten desselben, die bei der Destillation mit Wasserdämpfen übergehenden, bei 95° schmelzenden Krystalle des Pyrocinchonsäureanhydrids.

Wie schon angedeutet wurde, ist auch das pyrocinchonylphenylhydrazinsaure Phenylhydrazin äusserst unbeständig. Schon bei der Aufbewahrung färbt es sich allmählich dunkel; beim Erhitzen für sich auf 110 bis 120° spaltet es sich glatt in Wasser, Phenylhydrazin und ein bei 129° schmelzendes Derivat. Dieselbe Zersetzung erleidet eine alkoholische Lösung des Körpers schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller, wenn man mässig erwärmt.

Was nun den bei 129° schmelzenden Körper anbelangt, so wurde derselbe am einfachsten durch Auflösen des pyrocinchonylphenylhydrazinsauren Phenylhydrazins in heissem, verdünntem Weingeist und Umkrystallisiren der beim Erkalten dieser Lösung sich abscheidenden, wohl ausgebildeten, prismatischen Krystalle dargestellt.

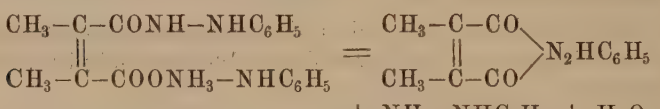
Die Analyse des mehrmals aus verdünntem Weingeist unter Benutzung von Thierkohle umkrystallisirten Körpers ergab die folgenden Werthe:

	Berechnet nach Formel $C_{12}H_{12}O_2N_2$:		Gefunden: I.	II.
12 C =	144 =	66,67 Proc.	66,58 Proc.	—
12 H =	12 =	5,56 „	5,7 „	—
2 O =	32 =	14,81 „	—	—
2 N =	28 =	12,96 „	—	13,21 Proc.
	216	100,00 Proc.		

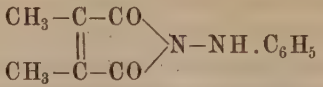
I. 0,4066 g Substanz gaben 0,9926 CO_2 = 0,27070909 C = 66,58 Proc. und 0,2086 H_2O = 0,0231777 H = 5,7 Proc.

II. 0,3741 g Substanz gaben bei 769 mm Druck und 19° C. 42,5 ccm Stickstoff = 13,21 Proc.

Der durch Abspaltung von einem Molekül Phenylhydrazin und einem Molekül Wasser aus dem pyrocinchonylphenylhydrazinsauren Phenylhydrazin nach der Gleichung:

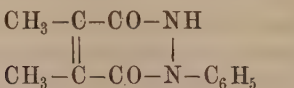


entstehende, bei 129° schmelzende Körper musste demnach als Pyrocinchonylphenylhydrazin angesprochen werden, wobei es vorläufig dahingestellt blieb, ob dasselbe, entsprechend der von Hötte gewählten Bezeichnungen, als ein α- oder β-Derivat zu betrachten, also gemäss der Formel:



α-Pyrocinchonylphenylhydrazin

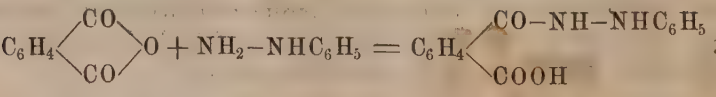
oder



β-Pyrocinchonylphenylhydrazin

zusammengesetzt sei.

Wie bereits erwähnt wurde, erhielt Hötte durch Einwirkung von einem Molekül Phenylhydrazin auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid zunächst Phtalylphenylhydrazinsäure und aus dieser durch Abspaltung von Wasser das α-Phtalylphenylhydrazin:



II. $C_6H_4\begin{cases}CO-NH-NHC_6H_5\\COOH\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N-NHC_6H_5.$

Wirken aber zwei Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid, so entsteht zwar ebenfalls zunächst die Phtalylphenylhydrazinsäure, welche dann aber beim Erhitzen mit einem zweiten Molekül Phenylhydrazin in Reaction tritt, durch Abspaltung von einem Molekül Wasser Phtalyldiphenylhydrazid, und aus diesem unter Regenerirung eines Moleküls Phenylhydrazin das β-Phtalylphenylhydrazin bildet:

II. $C_6H_4\begin{cases}CO.NH-NHC_6H_5\\COOH + NH_2-NHC_6H_5\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO-NH-NHC_6H_5\\CO-NH-NHC_6H_5\end{cases} + H_2O.$

III. $C_6H_4\begin{cases}CO-NH-NHC_6H_5\\CO-NH-NHC_6H_5\end{cases} = C_6H_5\begin{cases}CO-NH\\\quad\vert\\CO-N-C_6H_5\end{cases} + NH_2-NHC_6H_5.$

Wenn es nun Hötte auch nicht ausdrücklich erwähnt, so ist doch anzunehmen, dass die in der ersten Phase des Processes gebildete Phtalylphenylhydrazinsäure mit dem zweiten Molekül Phenylhydrazin, wie das oben für die Pyrocinchonylphenylhydrazinsäure nachgewiesen wurde, das Salz bildet, und dieses dann beim Erwärmen zunächst in das Phtalyldiphenylhydrazid und weiter in das β-Phtalylphenylhydrazin übergeht.

Dass beim Zusammenbringen von zwei Molekülen Phenylhydrazin mit einem Molekül Phtalsäureanhydrid in der That zunächst das phtalylphenylhydrazinsaure Phenylhydrazin entsteht, war der folgende Versuch zu beweisen im Stande.

Phtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin wurden in den molekularen Mengenverhältnissen, jedes für sich in absolutem Benzol gelöst, zusammengebracht. Unter mässiger Wärmeentwickelung entstand sogleich ein reichlicher voluminöser Niederschlag, welcher abgesaugt, abgepresst und, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, ein fast weisses, aus äusserst kleinen prismatischen Krystallen bestehendes Pulver lieferte, das zur Analyse im Vacuum und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0,3700 g gaben bei 18° und 757 mm Druck 50 ccm Stickstoff; 0,05752 N = 15,54 Proc. N.

Die Formel $C_{20}H_{20}O_3N_4$ des phtalylphenylhydrazinsauren Phenylhydrazins verlangt 15,38 Proc. Stickstoff.

Vergleicht man nun die bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Pyrocinchonsäureanhydrid sich ergebenden Resultate mit den von Hötte bei der gleichen Behandlung des Phtalsäureanhydrids erhaltenen, so ergiebt sich dabei eine so wesentliche Uebereinstimmung, dass es nicht gewagt erscheint, völlige Analogie der beiden Vorgänge anzunehmen, und demgemäss die Constitution des

bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Pyrocinchonsäureanhydrid entstehenden Pyrocinchonylphenylhydrazins als die dem β-Phtalylphenylhydrazin Hötte's entsprechende anzunehmen.

Die verschiedenen, theilweise in unmittelbarer Folge sich vollziehenden Phasen des Processes werden demnach durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

I. $$\begin{matrix} CH_3-C-CO \\ \| \\ CH_3-C-CO \end{matrix}\!\!>O + NH_2-NH.C_6H_5 = \begin{matrix} CH_3-C-CONH-NH.C_6H_5 \\ \| \\ CH_3-C-COOH \end{matrix}$$

Pyrocinchonylphenylhydrazinsäure.

II. $$\begin{matrix} CH_3-C-CONH-NH.C_6H_5 \\ \| \\ CH_3-C-COOH \end{matrix} + NH_2-NH.C_6H_5$$

$$= \begin{matrix} CH_3-C-CONH-NH.C_6H_5 \\ \| \\ CH_3-C-COONH_3-NH.C_6H_5 \end{matrix}$$

Pyrocinchonylphenylhydrazinsaures Phenylhydrazin.

III. $$\begin{matrix} CH_3-C-CONH-NH.C_6H_5 \\ \| \\ CH_3-C-COONH_3-NH.C_6H_5 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_3-C-CO-NH-NH.C_6H_5 \\ \| \\ CH_3-C-CO-NH-NH.C_6H_5 \end{matrix}$$

Pyrocinchonyldiphenylhydrazid.

IV. $$\begin{matrix} CH_3-C-CO-NH-NH.C_6H_5 \\ \| \\ CH_3-C-CO-NH-NH.C_6H_5 \end{matrix} - NH_2-NHC_6H_5$$

$$= \begin{matrix} CH_3-C-CO-NH \\ \| \quad\quad | \\ CH_3-C-CO-N.C_6H_5 \end{matrix}$$

β-Pyrocinchonylphenylhydrazin.

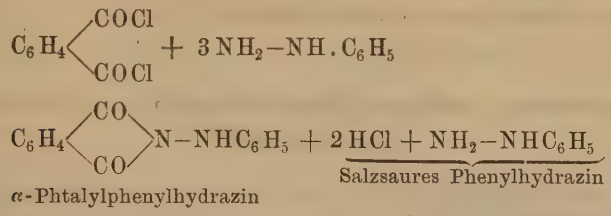
Aus dem oben Gesagten geht hervor, dass es nicht gelingt, das nach Gleichung III. entstehende Pyrocinchonyldiphenylhydrazid zu isoliren, da sich dasselbe nach Gleichung IV. sofort weiter zersetzt. Uebrigens liegen auch die Temperaturen, welche die Zersetzung der bezüglichen Phtalylderivate im Sinne der Gleichungen III. und IV. bewirken, nahe (150 bis 160° und 160 bis 170°) bei einander.

Das β-Pyrocinchonylphenylhydrazin bildet, aus verdünntem Weingeist krystallisirt, schöne, hellgelbe, prismatische Krystalle, welche in Wasser so gut wie unlöslich, in Weingeist und Aether leicht, schwerer in Benzol und Chloroform löslich sind. Durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge und Uebersättigen mit Salzsäure konnte aus demselben die Pyrocinchonsäure leicht regenerirt werden.

Es handelte sich nunmehr darum, auch das α-Pyrocinchonylphenylhydrazin darzustellen, und dadurch zugleich einen weiteren Beleg für die Richtigkeit des im Vorstehenden Entwickelten zu liefern.

M. Pickel[1]) hat nun in einfachster Weise das α-Phtalylphenylhydrazin aus Phtalylchlorid und Phenylhydrazin erhalten.

Gemäss der Gleichung:



$$C_6H_4(COCl)_2 + 3\,NH_2-NH.C_6H_5 = C_6H_4(CO)_2N-NHC_6H_5 + 2\,HCl + NH_2-NHC_6H_5$$

α-Phtalylphenylhydrazin — Salzsaures Phenylhydrazin

entsteht beim Zusammenbringen der in wasserfreiem Aether gelösten Substanzen neben salzsaurem Phenylhydrazin das α-Phtalylphenylhydrazin.

Es erschien deshalb auch für die Darstellung des α-Pyrocinchonylphenylhydrazins am einfachsten und sichersten, vom Chlorid der Pyrocinchonsäure auszugehen, und in der That gelang es, auf dem bezeichneten Wege, wie im Folgenden nachgewiesen werden soll, dasselbe zu erhalten.

Chlorid der Pyrocinchonsäure.

12 g Pyrocinchonsäureanhydrid wurden in einem Kölbchen mit Phosphorpentachlorid im Ueberschuss am Rückflusskühler einige Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Die erhaltene hellgelbe Flüssigkeit, in der sich beim Erkalten noch einige Krystalle von Phosphorpentachlorid abgeschieden hatten, wurde langsam in viel Wasser gegossen. Das dabei am Boden des Cylinders sich ansammelnde ölige Chlorid wurde von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, noch mehrmals mit Wasser gewaschen und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet.

Das so dargestellte Chlorid bildet eine wenig gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, welche wie das Pyrocinchonsäureanhydrid gegen Wasser fast reactionslos ist. Bei dem Versuch der Destillation ging das Chlorid zwischen 220 und 230° über, jedoch nicht ohne sich theilweise zu zersetzen. Es konnte deshalb durch Rectification nicht in der zur Analyse erforderlichen Reinheit dargestellt werden, wohingegen seine Identität durch die folgenden Reactionen genügend festgestellt schien:

1. 1 g des Chlorids, mit einer Lösung von pyrocinchonsaurem Natrium mässig erwärmt, lieferte beim Erkalten die bei 95° schmelzenden Krystalle des Pyrocinchonsäureanhydrids, wohingegen die Lösung Chlornatrium enthielt.

2. Etwa 1 g des Chlorids wurde mit alkoholischem Ammoniak im Rohr zwei Stunden auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten fanden sich

[1]) Ueber einige Verbindungen des Phenylhydrazins. Annalen der Chemie 232, 228.

im Rohr zahlreiche würfelförmige Krystalle von Chlorammonium vor, während die Flüssigkeit mit Wasser versetzt sich trübte und beim Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben die bei 118° schmelzenden Krystalle des Pyrocinchonimids lieferte.

Wechselwirkung zwischen Phenylhydrazin und Pyrocinchonsäurechlorid.

Die Substanzen wurden im Verhältniss von einem Molekül Chlorid zu drei Molekülen Hydrazin, jedes in der mehrfachen Menge wasserfreien Aethers gelöst, unter Abkühlung gemischt. Der dabei entstehende Niederschlag wurde, durch Abdunsten vom Aether befreit, mehrmals mit mässig warmem Wasser angeschlemmt.

Das Filtrat lieferte beim Eindunsten Krystalle des salzsauren Phenylhydrazins. Dasselbe wurde für eine Chlorbestimmung mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0,3159 g lieferten 0,3147 $AgCl$ = 0,077 8536 Cl = 24,64 Proc. Cl.

Die Formel $C_6H_9ClN_2$ des salzsauren Phenylhydrazins verlangt 24,57 Proc. Cl.

Der bei der Behandlung mit Wasser ungelöst gebliebene Theil des Niederschlages war chlorfrei, zeigte den Schmelzpunkt 187° und konnte durch Umkrystallisiren aus heissem, 90procentigem Alkohol oder auch aus heissem Benzol leicht gereinigt werden.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

Berechnet nach Formel $C_{12}H_{12}O_2N_2$:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
		Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
12 C =	144 =	66,67	66,71	—	—
12 H =	12 =	5,56	5,71	—	—
2 O =	32 =	14,81	—	—	—
2 N =	28 =	12,96	—	13,16	13,14
	216	100,00			

I. 0,2806 g Substanz lieferten 0,6865 CO_2 = 0,1 872 333 C = 66,71 Proc. C.;
und 0,1443 H_2O = 0,0 160 333 H = 5,71 Proc.

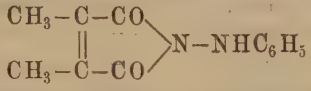
II. 0,2733 g Substanz lieferten bei 751,5 mm Druck und 18° C. 31,5 ccm Stickstoff = 13,16 Proc.

III. 0,2757 g Substanz lieferten bei 758,5 mm Druck und 15° C. 31,5 ccm Stickstoff = 13,14 Proc.

Demgemäss ist der bei der Einwirkung von drei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Pyrocinchonchlorid ausser salzsaurem Phenylhydrazin entstehende Körper Pyrocinchonylphenylhydrazin, also ein

Isomeres des bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Pyrocinchonsäureanhydrid entstehenden, bei 129° schmelzenden Derivates.

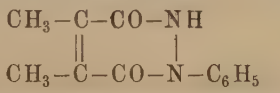
Was nun die Constitution des bei 187° schmelzenden Pyrocinchonylphenylhydrazins anbelangt, so ist dasselbe entschieden das der Formel:



entsprechende α-Derivat, und zwar aus folgenden Gründen:

Wie schon erwähnt, erhielt M. Pickel bei der Einwirkung von drei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Phtalylchlorid, also völlig analog dem obigen Vorgange, das α-Phtalylphenylhydrazin.

Das bei 129° schmelzende Pyrocinchonylphenylhydrazin, welches im Vorhergehenden beschrieben wurde, ist aus dort näher bezeichneten Gründen mit aller Wahrscheinlichkeit das der Formel:



entsprechende β-Pyrocinchonylphenylhydrazin.

Die Existenz eines dritten Pyrocinchonylphenylhydrazins ist aber durch die Theorie ausgeschlossen.

Das bei 178° schmelzende β-Pyrocinchonylphenylhydrazin bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, äusserst zarte, gelbe Nadeln, welche in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem Alkohol und Benzol löslich, in Wasser unlöslich sind. Beim Erwärmen mit Kalilauge geht es wie das β-Pyrocinchonylphenylhydrazin unter Abspaltung von einem Molekül Phenylhydrazin in Pyrocinchonsäure über.

Wechselwirkung zwischen Phenylhydrazin und dem Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure.

Beim Zusammenbringen der Substanzen in Aether- oder Benzollösung bildete sich sofort unter Wärmeentwickelung und deutlicher Gasentbindung ein reichlicher, voluminöser Niederschlag, und zwar fand bei allmählichem Zusatz des Phenylhydrazins zu einer concentrirten Lösung von 4 g des Anhydrids so lange von Neuem Einwirkung statt, bis auf 4 g des Anhydrids ungefähr 9 g Phenylhydrazin, oder auf ein Molekül Anhydrid vier Moleküle Phenylhydrazin verbraucht waren.

Der erhaltene Niederschlag wurde wiederholt mit warmem Wasser angeschlemmt und die wässerige Lösung durch Filtration vom Rückstande getrennt.

Das Filtrat lieferte beim Eindunsten Krystalle, welche alle Eigenschaften des salzsauren Phenylhydrazins besassen.

Das Gewicht derselben betrug 5,3 g. Die Analyse des durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigten Körpers ergab folgende Werthe:

Berechnet nach Formel $C_6H_9N_2Cl$:		Gefunden: I.	II.	III.
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
6 C = 72	= 49,83	—	—	—
9 H = 9	= 6,23	—	—	—
2 N = 28	= 19,37	19,43	—	—
1 Cl = 35,5	= 24,57	—	24,7	24,8
144,5	100,00			

I. 0,417 g Salz lieferten bei 21° C. und 761,5 mm Druck 71 ccm Stickstoff = 0,0 809 968 N = 19,42 Proc.

II. 0,3252 g Salz lieferten 0,3246 Ag Cl = 0,080 299 Cl = 24,7 Proc.

III. 0,2602 g Salz lieferten 0,2613 Ag Cl = 0,064 604 Cl = 24,8 Proc.

Dem entsprechend ist derselbe salzsaures Phenylhydrazin.

Berücksichtigt man nun, dass, ausgehend von 4 g Anhydrid, 5,3 g Phenylhydrazinhydrochlorat (theoretisch 5,78) erhalten wurden, so berechnet sich, dass unter Mitwirkung von einem Molekül des Anhydrids zwei Moleküle Phenylhydrazinhydrochlorat gebildet und demgemäss der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure, wie es die symmetrische Constitution derselben nicht anders erwarten liess, beide Chloratome entzogen waren.

Der in Wasser unlösliche Theil des Niederschlages zeigte nach dem Abpressen den Schmelzpunkt 129°, verhielt sich beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol genau wie das β-Pyrocinchonylphenylhydrazin und lieferte beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, die bei 95° schmelzenden Krystalle der Pyrocinchonsäure.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

Berechnet nach Formel $C_{12}H_{12}O_2N_2$:		Gefunden: I.	II.
	Proc.	Proc.	Proc.
12 C = 144	= 66,67	66,58	—
12 H = 12	= 5,56	5,70	—
2 O = 32	= 14,81	—	—
2 N = 28	= 12,96	—	13,21
216	100,00		

I. 0,4066 g Substanz gaben 0,9926 CO_2 und 0,2086 H_2O = 0,2 707 091 C und 0,0 231 777 H = 66,58 Proc. C und 5,70 Proc. H.

II. 0,3741 g Substanz gaben 42,5 ccm Stickstoff bei 19° C. und 769 mm Druck = 0,0 517 802 N = 13,21 Proc. N.

Der bei der Einwirkung von vier Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül des Anhydrids der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure ausser zwei Molekülen salzsaurem Phenylhydrazin entstehende Körper ist also identisch mit dem aus Phenylhydrazin und Pyrocinchonsäureanhydrid erhaltenen β-Pyrocinchonylphenylhydrazin.

Dieser Uebergang des Anhydrids der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in ein Derivat der Pyrocinchonsäure ist um so interessanter, als nach den Angaben von Otto und Beckurts[1]) eine glatte Ueberführung der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure in die Pyrocinchonsäure mit molekularem Silber nicht gelingt, obgleich die letztere aus mehreren Gründen entschieden als die durch Abspaltung beider Chloratome aus der ersteren entstandene, ungesättigtere Säure angesprochen werden muss.

Wie war nun der Process vor sich gegangen?

Zur Bildung des salzsauren Phenylhydrazins ist ausser Abspaltung von Chlor auch die von Wasserstoff erforderlich. Da nun die Anzahl der Wasserssoffatome im Molekül der Pyrocinchonsäure und der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure die gleiche ist, eine Abspaltung von Wasserstoff aus den Methylgruppen der letzteren füglich nicht denkbar ist, so konnte der zur Bildung des salzsauren Phenylhydrazins verbrauchte Wasserstoff nur dem Molekül des Phenylhydrazins entnommen sein, und zwar liessen es die bisher über die Einwirkung von Chlor auf Phenylhydrazin bekannten Thatsachen wahrscheinlich erscheinen, dass die beiden Chloratome des Anhydrids mit zwei Wasserstoffatomen eines Moleküls Phenylhydrazin sich vereinigen und der Rest des letzteren gemäss der Gleichung:

$$2\,Cl + NH_2{-}NH{-}C_6H_5 = 2\,HCl + 2\,N + C_6H_6$$

in Stickstoff und Benzol zerfällt.

Das bei der Reaction entweichende Gas wurde über Wasser aufgefangen, an seiner Reactionslosigkeit als Stickstoff erkannt, wohingegen es nach einigen Versuchen nicht gelingen wollte, die geringen Mengen des unter der obigen Voraussetzung entstehenden Benzols in Aetherlösung unter den obwaltenden Bedingungen nachzuweisen.

Es erschien deshalb zur weiteren Bestätigung des in der ausgesprochenen Weise sich vollziehenden Vorgangs geboten, den Versuch zu wiederholen und dabei wenigstens die Menge des entweichenden Stickstoffs thunlichst genau festzustellen.

1,3 g Anhydrid wurden mit 2,9 g Phenylhydrazin, beides in wenig absolutem Benzol gelöst, ersteres ohne Weiteres, letzteres in einem kleinen Glascylinderchen, in eine kleine weithalsige Flasche gebracht und nach Verschluss derselben gemischt. Das entweichende Gas wurde über Wasser im Eudiometer aufgefangen, und zwar durch ein Glasrohr, welches weit in das letztere hineinreichte, so dass nach Beendigung des

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. **18**, 853.

Processes eine directe Verbindung der Gasvolumina im Entwickelungsgefäss und im Eudiometer bestand. Durch diese Construction des Apparates war es möglich, die während des Processes durch Erwärmung bewirkte Ausdehnung der im Entwickelungsgefäss befindlichen Luft für das Resultat des Versuchs unschädlich zu machen.

Das im Eudiometer vorhandene Gasvolumen betrug, nach mehreren Stunden abgelesen, 155 ccm bei 19° C. und 762 mm Druck, entsprechend 0,1787 g Stickstoff.

Vollzieht sich der Process in der gedachten Weise, so hätten theoretisch 0,1846 g Stickstoff gebildet werden müssen.

Ein Molekül Anhydrid spaltet zwei Atome Chlor ab, 1,3 g dem entsprechend 0,46853 g Chlor.

Nach der Gleichung:

$$2\,Cl + NH_2-NH-C_6H_5 = 2\,HCl + 2\,N + C_6H_6$$

machen zwei Atome Chlor aus einem Molekül Phenylhydrazin zwei Atome Stickstoff frei, also 71 g Chlor 28 g Stickstoff und 0,46853 g Chlor 0,1846 g Stickstoff.

Somit lässt sich der bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure unter den angegebenen Bedingungen sich vollziehende Process in die folgende Gleichung kleiden:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl-CO \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad \rangle O + 4\,NH_2-NH-C_6H_5 \\ CH_3-CCl-CO \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_3-C-CO-NH \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ CH_3-C-CO-N-C_6H_5 \end{array} + 2\,(NH_2-NHC_6H_5 + HCl) + 2\,N + C_6H_6$$

β-Pyrocinchonylphenylhydrazin.

Der bei dem Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure beobachtete, durch Phenylhydrazin bewirkte Uebergang einer Säure in die ihr entsprechende ungesättigtere liess es angezeigt erscheinen, die Einwirkung des Phenylhydrazins auch auf die Anhydride anderer gechlorter Säuren zu studiren. Im nun Folgenden sollen die Resultate der Untersuchungen mitgetheilt werden, welche in entsprechender Weise mit dem Anhydrid der gerade zur Verfügung stehenden α-Dichlorpropionsäure ausgeführt wurden.

Anhydrid der α-Dichlorpropionsäure.

Die Darstellung geschah nach dem von Otto und Beckurts[1]) angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf

[1]) Chlorid der α-Dichlorpropionsäure. Ber. d. deutch. chem. Gesellsch. **11**, 388.

die Säure. Das Reactionsproduct aus 100 g der Säure wurde der fractionirten Destillation unterworfen. In der Nähe von 200° sammelte sich eine grössere Menge des Destillats an, welche als Anhydrid der α-Dichlorpropionsäure von den früher siedenden Antheilen getrennt wurde.

Die Chlorbestimmung der bei 196 bis 200° aufgefangenen Fraction, welche durch längeres Stehen über Schwefelsäure und Aetzkalk von beigemengter Salzsäure befreit war, und nachdem mit Silbernitratlösung sich nicht mehr trübte, ergab 52,28 Proc. Chlor und 52,13 Proc. Chlor.

Das α-Dichlorpropionsäureanhydrid verlangt 52,98 Proc. Chlor.

Der Siedepunkt des α-Dichlorpropionsäureanhydrids scheint also in der Nähe von 200° zu liegen. Otto und Beckurts analysirten die bei 190 bis 192° siedende, offenbar aus einem Gemisch der Säure mit ihrem Anhydrid bestehende Fraction und fanden 51,3 Proc. Chlor. Ganz frei von dem Hydrat dürfte nach dem Ausfall der mitgetheilten Chlorbestimmungen auch das von mir analysirte Anhydrid nicht gewesen sein, wie dasselbe überhaupt nicht im absoluten Zustande darstellbar erscheint.

Das, wie vorstehend mitgetheilt, dargestellte Anhydrid bildet eine farblose, eigenthümlich riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit, welche äusserst leicht Wasser anzieht und sich dabei in die Säure verwandelt. Es gelingt leicht, dasselbe durch Eintragen in absoluten Alkohol in den bei 155 bis 160° siedenden Ester, und durch Behandeln des letzteren mit verdünntem Ammoniak in das bei 116° schmelzende Amid überzuführen.

Auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf die α-Dichlorpropionsäure wird das Anhydrid der letzteren gebildet. Wenigstens fand beim Zusammenbringen beider reichliche Entwickelung von Salzsäure statt, und die bei der Fractionirung des nach mehrstündigem Erwärmen am Rückflusskühler erhaltenen Reactionsproductes über 190° siedenden Antheile lieferten, in absoluten Alkohol eingetragen, kleine Mengen des Esters. Indessen war die Ausbeute weit geringer, als bei der Darstellung mit Phosphortrichlorid.

Wechselwirkung zwischen Phenylhydrazin und dem Anhydrid der α-Dichlorpropionsäure.

12 g des bei 196 bis 200° siedenden Anhydrids wurden, da die Einwirkung im unverdünnten Zustande eine zu stürmische war, zunächst mit etwa der doppelten Menge wasserfreien Benzols gemischt, und sodann so lange Phenylhydrazin zugefügt, als noch Einwirkung stattfand. Unter bedeutender Wärmeentwickelung schied sich eine reichliche Menge glänzender, flitteriger Krystalle ab, welche augenscheinlich denen des salzsauren Phenylhydrazins glichen und sich auch sonst wie dieses verhielten.

Die ganze Masse wurde nun mit viel Wasser versetzt, gehörig durchgeschüttelt, bis die Krystalle gelöst waren, und nach dem Abdunsten des Benzols filtrirt. Auf dem Filter blieb eine dunkel gefärbte, zähe Masse zurück, welche, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist und Digeriren der Lösung mit Thierkohle gereinigt, schliesslich schön weisse, glänzende, flittrige Krystalle lieferte, welche glatt bei 163° schmolzen.

Das wässerige Filtrat wurde eingedunstet und das sich abscheidende salzsaure Phenylhydrazin nach öfterem Umkrystallisiren durch eine Stickstoffbestimmung als solches bestätigt.

0,3023 g Substanz gaben 53,5 ccm Stickstoff bei 25° C. und 752 mm Druck = 0,0590319 N = 19,52 Proc. N.

Die Formel $C_6H_9N_2Cl$ des salzsauren Phenylhydrazins verlangt 19,37 Proc. N.

Damit war die Bildung von salzsaurem Phenylhydrazin, also auch der Austritt von Chlor aus dem Radical der α-Dichlorpropionsäure erwiesen, und zwar mussten, da das erhaltene, bei 163° schmelzende Derivat chlorfrei war, alle vier Chloratome des α-Dichlorpropionsäureanhydrids ausgetreten sein.

Dieses konnte nun, wie bei dem Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure, in der Weise geschehen sein, dass die durch den Austritt des Chlors frei werdenden Affinitäten sich gegenseitig sättigen, je zwei Atome Chlor mit zwei Atomen Wasserstoff je eines Moleküls Phenylhydrazin sich zu Chlorwasserstoff vereinigen und der Rest des Phenylhydrazins in Stickstoff und Benzol zerfällt:

$$4\,Cl + 2\,NH_2{-}NHC_6H_5 = 4\,HCl + 4\,N + 2\,C_6H_6.$$

Die Thatsache indessen, dass während der Einwirkung eine Entwickelung von Stickstoff nicht stattfand im Verein mit dem hohen Stickstoffgehalt des Derivats, liess einen derartigen Verlauf des Processes ausgeschlossen erscheinen. Beides wurde vielmehr nur erklärlich, wenn ausser der Anlagerung eines Phenylhydrazinsrestes an das Radical der α-Dichlorpropionsäure auch der Eintritt eines solchen an die Stelle der ausgeschiedenen Chloratome und damit eine Sättigung der durch den Austritt zweier Chloratome einerseits und zweier Wasserstoffatome andererseits frei gewordenen Affinitäten stattgefunden hatte. Anzunehmen ist, dass auch hier, wie bei der Vereinigung des Pyrocinchonylchlorids mit Phenylhydrazin, je zwei Atome Chlor mit den beiden Amidwasserstoffatomen je eines Moleküls Phenylhydrazin sich vereinigen, so dass der sich anlagernde Phenylhydrazinrest der Formel $=N{-}NHC_6H_5$ entspricht.

Die Analyse des bei 163° schmelzenden Derivats lieferte für einen im Sinne dieser Betrachtungen entstehenden Körper durchaus stimmende Werthe:

Berechnet nach Formel $C_{15}H_{16}N_4O$:		Proc.	Gefunden: I. Proc.	II. Proc.	III. Proc.
15 C =	180 =	67,17	—	—	67,22
16 H =	16 =	5,97	—	—	6,25
4 N =	56 =	20,89	21,32	21,16	—
1 O =	16 =	5,97	—	—	—
	268	100,00.			

I. 0,3388 g Substanz gaben 63,5 ccm Stickstoff bei 22° C. und 762,5 mm Druck = 0,07218045 N = 21,3 Proc.

II. 0,2494 g Substanz gaben bei 18° C. und 755 mm Druck 46,0 ccm Stickstoff = 0,0527775 N = 21,16 Proc.

III. 0,2360 g Substanz gaben 0,5818 CO_2 = 0,15867636 C = 67,22 Proc. C und 0,1328 H_2O = 0,014755 H = 6,25 Proc. H.

Demnach ist das bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Anhydrid der α-Dichlorpropionsäure ausser salzsaurem Phenylhydrazin entstehende Derivat aufzufassen als ein Propionylphenylhydrazin, in dem die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch den zweiwerthigen Phenylhydrazinrest $= N-NHC_6H_5$ ersetzt sind:

$$\begin{matrix} CH_3-CCl_2-CO \\ CH_3-CCl_2-CO \end{matrix}\Big> O + 8\, NH_2-NHC_6H_5$$

$$= \begin{matrix} 2\,CH_3-C-CO-NH-NHC_6H_5 \\ \| \\ N-NHC_6H_5 \end{matrix} + \underbrace{4\,HCl + 4\,NH_2-NHC_6H_5} + H_2O.$$

Der bei 163° schmelzende Körper bildet, aus verdünntem Weingeist krystallisirt, fast weisse, glänzende Blättchen, welche in kaltem Wasser nur sehr wenig, leichter in heissem Wasser und leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Durch vorsichtiges Krystallisiren aus 90 procentigem Alkohol kann man das Derivat auch in wohl ausgebildeten, schwach gelb gefärbten, zu quastenartigen Bündeln vereinigten, prismatischen Krystallen erhalten.

Es lohnt sich gewiss der Mühe, noch andere Anhydride gechlorter Säuren in Bezug auf ihr Verhalten zu Phenylhydrazin zu studiren, da sich ohne Zweifel manche vielleicht werthvolle Regelmässigkeiten dabei ergeben werden.

Zum Schluss muss noch erwähnt werden, dass die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Anhydride der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure und der α-Dichlorpropionsäure, wie im Vorstehenden nachgewiesen wurde, stattfindende Abspaltung von Chlor und Bildung von Phenylhydrazinhydrochlorat bei der gleichen Behandlung dieser Säuren selbst weder in der Kälte noch beim Erwärmen eintrat.

Eine

Zusammenstellung

der wichtigsten, aus den im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen sich ergebenden Resultaten enthält das Folgende:

1. Bei der Einwirkung von zwei Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Pyrocinchonsäureanhydrid entsteht durch einfache Addition das Phenylhydrazinsalz der Pyrocinchonylphenylhydrazinsäure, welches durch Abspaltung von je einem Molekül Wasser und Phenylhydrazin in das β-Pyrocinchonylphenylhydrazin übergeht. Dabei entsteht wahrscheinlich, indem zunächst nur der Austritt von Wasser erfolgt, als Zwischenproduct das Pyrocinchonyldiphenylhydrazid:

I. $$\begin{matrix} CH_3-C-CO \\ \| \\ CH_3-C-CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2NH_2-NHC_6H_5 = \begin{matrix} CH_3-C-CONH-NHC_6H_5 \\ \| \\ CH_3-C-COONH_3-NHC_6H_5 \end{matrix}.$$

II. $$\begin{matrix} CH_3-C-CONH-NHC_6H_5 \\ \| \\ CH_3-C-COONH_3-NHC_6H_5 \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} CH_3-C-CO-NH-NH.C_6H_5 \\ \| \\ CH_3-C-CO-NH-NH.C_6H_5 \end{matrix}.$$

III. $$\begin{matrix} CH_3-C-CO-NH-NHC_6H_5 \\ \| \\ CH_2-C-CO-NH-NHC_6H_5 \end{matrix} - NH_2-NHC_6H_5 = \begin{matrix} CH_3-C-CONH \\ \| \quad | \\ CH_3-C-CONC_6H_5 \end{matrix}.$$

Das nach Gleichung II. entstehende Pyrocinchonyldiphenylhydrazid ist nicht isolirbar, da die Zersetzung nach Gleichung III. schon bei gewöhnlicher Temperatur weiter geht.

2. Bei der Wechselwirkung zwischen drei Molekülen Phenylhydrazin und einem Molekül Pyrocinchonchlorid entsteht ausser zwei Molekülen salzsaurem Phenylhydrazin das α-Pyrocinchonylphenylhydrazin:

$$\begin{matrix} CH_3-C-COCl \\ \| \\ CH_3-C-COCl \end{matrix} + 3NH_2-NHC_6H_5$$

$$= \begin{matrix} CH_3-C-CO \\ \| \\ CH_3-C-CO \end{matrix}\!\!>\!N-NH.C_6H_5 + 2\underbrace{HCl-NH_2-NH.C_6H_5}.$$

3. Bei der Vereinigung von Phenylhydrazin mit dem Anhydrid der α-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure treten vier Moleküle Hydrazin mit einem Molekül Anhydrid in Reaction, und es entsteht gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3-CCl-CO \\ | \\ CH_3-CCl-CO \end{matrix}\!\!>\!O + 4NH_2-NHC_6H_5$$

$$= \begin{matrix} CH_3-C-CO-NH \\ \| \quad | \\ CH_3-C-CO-N-C_6H_5 \end{matrix} + \underbrace{2HCl-NH_2-NHC_6H_5} + 2N + C_6H_6.$$

ausser salzsaurem Phenylhydrazin, Stickstoff und Benzol das β-Pyrocinchonylphenylhydrazin.

4. Dahingegen geht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Anhydrid der α-Dichlorpropionsäure der Process so vor sich, dass acht Moleküle Phenylhydrazin mit einem Molekül des Anhydrids in Wechselwirkung treten, und dabei gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3-CCl_2-CO \\ \quad\;\; | \\ CH_3-CCl_2-CO \end{array} \!\!\!> O + 8\,NH_2-NHC_6H_5$$

$$= \begin{array}{l} 2\,CH_3-C-CONH-NHC_6H_5 \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\; N-NH-C_6H_5 \end{array} + 4\,\underbrace{HCl-NH_2-NHC_6H_5} + H_2O$$

sowohl eine Anlagerung des einwerthigen Phenylhydrazinrestes — $NH-NH-C_6H_5$ an das Radical der α-Dichlorpropionsäure, als auch eine Substitution der beiden Chloratome durch den zweiwerthigen Phenylhydrazinrest $= N-NH-C_6H_5$ stattfindet, wobei ausserdem ein Molekül Wasser und vier Moleküle salzsaures Phenylhydrazin entstehen.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium „für allgemeine und pharmaceutische Chemie“ der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig ausgeführt. Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Medicinalrath Professor Dr. R. Otto und Herrn Professor Dr. H. Beckurts, gestatte ich mir an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank zu sagen für die mir bei meinen Arbeiten bereitwilligst gewährte Hülfe und Theilnahme.